

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

**Nanoláminas de óxidos metálicos para fónica y  
optoelectrónica: Funcionalización de óxidos de Eu y  
monocapas de WSe<sub>2</sub>**

Memoria presentada por

**Antonio Mariscal Jiménez**

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por la Universidad autónoma de  
Madrid

Directores:

Prof. Dr. Rosalía Serna Galán

Dr. Javier Martín Sánchez



INSTITUTO DE ÓPTICA "DAZA DE VALDÉS"

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Madrid, Junio de 2018

*A mis abuelos, tanto a los que están como a los que se fueron.*

*A mis padres, Esperanza y Antonio.*

*A mis hermanos, Esperanza y David.*

*A mi mujer, Esther.*

*A mi hija.*

*“En la vida no existe nada que temer, solo cosas que comprender”*

*Marie Curie*

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>i</b>
<b>Summary</b>	<b>v</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Experimental</b>	<b>5</b>
2.1. Depósito por láser pulsado (PLD) . . . . .	5
2.1.1. Sistema utilizado y condiciones de crecimiento . . . . .	8
2.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) . . . . .	10
2.2.1. Equipos utilizados y condiciones de medida . . . . .	11
2.3. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	12
2.3.1. Equipo utilizado y condiciones de medida . . . . .	13
2.4. Elipsometría espectroscópica de ángulo variable . . . . .	15
2.4.1. Definiciones previas . . . . .	18
2.4.2. Modelo de Cauchy . . . . .	18
2.4.3. Modelo Gaussiano . . . . .	19
2.4.4. Modelo de Tauc-Lorentz . . . . .	19
2.4.5. Modelo de Cody-Lorentz . . . . .	20
2.4.6. Equipo utilizado y condiciones de medida . . . . .	20

2.5. Espectroscopía micro-Raman confocal . . . . .	21
2.5.1. Equipo utilizado y condiciones de medida . . . . .	22
2.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) . . . . .	22
2.6.1. Equipo utilizado y condiciones de medida . . . . .	23
2.7. Magnetometría SQUID . . . . .	23
2.7.1. Equipo utilizado y condiciones de medida . . . . .	25
2.8. Fotoluminiscencia . . . . .	25
2.8.1. Equipo utilizado y condiciones de medida . . . . .	27
2.8.2. Equipo de Micro-fotoluminiscencia . . . . .	27
2.9. Preparación de cristales bidimensionales de WSe <sub>2</sub> . . . . .	29
2.10. Depósito de capas atómicas (ALD) . . . . .	31
2.11. Microscopio de fuerzas atómicas . . . . .	32
2.11.1. Equipo utilizado y condiciones de medida . . . . .	33
2.12. Litografía óptica . . . . .	33
2.13. Deposición física de vapor mediante haz de electrones y evaporación térmica . . . . .	34
2.13.1. Equipo utilizado y condiciones de medida . . . . .	35
 <b>I Óxidos de Europio</b>	 <b>37</b>
 <b>3. Sintonizado de la emisión Eu<sup>3+</sup> en nanoláminas de sesquióxido de europio a través de la modificación del campo cristalino</b>	 <b>39</b>
3.1. Introducción . . . . .	39
3.2. Preparación de las nanoláminas y descripción de los experimentos . . . . .	40
3.3. Caracterización composicional por XPS . . . . .	41
3.4. Caracterización óptica . . . . .	42
3.5. Caracterización estructural y cristalina . . . . .	46



3.6. Caracterización por fotoluminiscencia . . . . .	50
3.7. Caracterización mediante microscopía Raman confocal . . . . .	53
3.8. Conclusiones . . . . .	59
<b>4. Modificación de las propiedades ópticas y magnéticas de nanoláminas de EuO a través del control de la presión base de crecimiento</b>	<b>61</b>
4.1. Introducción . . . . .	61
4.2. Crecimiento de nanoláminas de $\text{EuO}_x$ a partir de la ablación de un blanco de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . . . . .	62
4.3. Caracterización composicional por XPS . . . . .	63
4.4. Caracterización estructural y cristalina . . . . .	68
4.4.1. Difracción por Rayos X . . . . .	68
4.4.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución . . . . .	71
4.5. Caracterización óptica . . . . .	76
4.6. Caracterización magnética . . . . .	86
4.7. Conclusiones . . . . .	91
<b>II Monocapas de <math>\text{WSe}_2</math></b>	<b>95</b>
<b>5. Efectos de la calidad estequiométrica en la fotoluminiscencia de monocapas de <math>\text{WSe}_2</math> encapsuladas por óxido de aluminio</b>	<b>97</b>
5.1. Cristales bidimensionales de Van der Waals . . . . .	97
5.2. Optimización del depósito de $\text{Al}_2\text{O}_3$ por la técnica de PLD . . . . .	99
5.2.1. Distribución espacial del depósito de $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	100
5.2.2. Evaluación del dañado de monocapas de $\text{WSe}_2$ encapsuladas por PLD: propiedades de emisión óptica . . . . .	104
5.3. Morfología superficial de las monocapas de $\text{WSe}_2$ encapsuladas . . . . .	106

5.4. Caracterización química y estructural de las monocapas de WSe <sub>2</sub> encapsu- ladas por Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	107
5.5. Medidas de micro-fotoluminiscencia en monocapas de WSe <sub>2</sub> encapsuladas .	111
5.5.1. Micro-fotoluminiscencia a temperatura ambiente . . . . .	111
5.5.2. Micro-fotoluminiscencia dependiente con la temperatura (10-300K) . .	117
5.6. Conclusiones . . . . .	123
<b>6. Conclusiones</b>	<b>127</b>
<b>7. Conclusions</b>	<b>131</b>
<b>8. Contribución científica</b>	<b>135</b>
<b>9. Acrónimos</b>	<b>139</b>

# Índice de figuras

2.1. Fotografía de la cámara de vacío y esquema del depósito por láser pulsado (vista superior). . . . .	9
2.2. Estructura cristalina de la sal. En azul se representan los cationes de sodio ( $\text{Na}^+$ ) y en verde los aniones de Cloro( $\text{Cl}^-$ ). . . . .	12
2.3. Modo de operación $\theta$ - $2\theta$ del difractómetro. . . . .	14
2.4. Esquema de una medida de elipsometría. La luz incidente está linealmente polarizada y la reflejada elípticamente polarizada. . . . .	16
2.5. Ciclo de histéresis completo, así como dos ejemplos para un material blando ( $B_c \approx 10^{-4}$ - $10^{-7}$ T) y duro ( $B_c \approx 10^{-1}$ - $10$ T). . . . .	24
2.6. Representación esquemática de los niveles de energía del $\text{Eu}^{3+}$ y sus des- doblamientos a causa de las diferentes interacciones (repulsión electrónica, acoplamiento espín-órbita y campo cristalino). Adaptado de [1]. . . . .	26
2.7. Fotografía del sistema de fotoluminiscencia (vista superior) sobre el que se ha dibujado un esquema para representar el experimento. . . . .	28
2.8. Fotografía del sistema de micro-fotoluminiscencia (vista superior) sobre el que se ha dibujado un esquema para representar el experimento. . . . .	29

2.9.	<i>Imagen de microscopio de a) un sustrato con marcadores de Au preparados por litografía óptica y depósito de Cr/Au (números y cruces en amarillo) donde se han transferido cristales 2D, b) Cristal transferido de WSe<sub>2</sub> con sus diferentes zonas, monocapa (1C), bicapa (2C), tricapa (3C) y tetrapaca (4C). c) Estructura de una monocapa de WSe<sub>2</sub>. En amarillo se representan los átomos de Selenio (Se) y en verde los de Tungsteno (W)</i>	31
2.10.	<i>Procedimiento general de exfoliación mecánica para la obtención de cristales 2D. a) Dividir el cristal 2D masivo entre dos tiras de cinta adhesiva unas 6 o 7 veces. b) La cinta se pone en contacto con el sustrato. c) La cinta se levanta muy lentamente dejando eventualmente una distribución de cristales 2D de diferentes espesores sobre el sustrato.</i>	32
3.1.	<i>Estructura de las nanoláminas depositadas en cada una de las muestras.</i>	41
3.2.	<i>Espectro de XPS del nivel nuclear Eu3d de la nanolámina de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la muestra Eu00. Los puntos negros representan la medida experimental y la línea roja el ajuste. Se muestran también las componentes deconvolucionadas correspondientes al Eu<sup>3+</sup> (azul), Eu<sup>2+</sup> (verde) y ruido de fondo (gris).</i>	43
3.3.	<i>Medidas experimentales de elipsometría <math>\Psi</math> y <math>\Delta</math> (puntos) para las muestras Eu00, Eu11 y Eu01. Las líneas negras representan los ajustes obtenidos.</i>	44
3.4.	<i>Constantes ópticas (<math>n</math> y <math>k</math>) de la nanolámina Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las muestras (configuraciones) Eu00, Eu11 y Eu01, obtenidas tras los ajustes por el modelo de Cauchy. Las líneas continuas representan los índices de refracción (<math>n</math>) y las de rayas los coeficientes de absorción (<math>k</math>).</i>	45
3.5.	<i>Espectros de XRD para las diferentes configuraciones tras los tratamientos de calentamiento a 500 °C a) y 850 °C b). El pico centrado en 33° proviene del sustrato de Si. Sólo el Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristaliza después de los tratamientos. Las posiciones marcadas con cuadrados y rombos corresponden con orientaciones de la fase cúbica y monoclinica, respectivamente.</i>	48
3.6.	<i>Espectros de fotoluminiscencia para las diferentes muestras después de los recocidos a 500°C (líneas delgadas) y a 850°C (líneas gruesas). Por comparación se representa el espectro de PL del blanco origen (en fase monoclinica).</i>	52

3.7.	<i>Espectros obtenidos mediante microscopia Raman confocal para la muestra Eu00: sin recocer (AG) y recocidas a 500° C y 850° C. Se han dividido los espectros en dos zonas, una correspondiente a los modos Raman (izquierda) y otro para la fotoluminiscencia (derecha), donde el eje X se representa en nanómetros en vez de en <math>\text{cm}^{-1}</math>.</i>	55
3.8.	<i>Mapa micro-Raman de: a) fase cúbica (rango 329-353 <math>\text{cm}^{-1}</math>), b) fase monoclinica (rango 364-448 <math>\text{cm}^{-1}</math>), c) suma de ambas. Mapa de micro-PL de: d) fase cúbica (pico en 611 nm), e) fase monoclinica (pico en 616 nm), f) suma de ambas.</i>	56
3.9.	<i>Espectros obtenidos mediante microscopia Raman confocal para las muestras Eu00, Eu11 y Eu01 recocidas a 850° C. Se han dividido los espectros en dos zonas, una correspondiente a los modos Raman (izquierda) y otro para la fotoluminiscencia (derecha), donde el eje X se representa en nanómetros en vez de en <math>\text{cm}^{-1}</math>.</i>	58
4.1.	<i>(a) Espectros de XPS y (b) fracciones porcentuales del óxido de europio en el estado 3+ obtenidos para las muestras 1.3, 2.1, 3.3 y 53. En la figura (b) la escala en el eje X, presión base, es logarítmica.</i>	65
4.2.	<i>a) Espectros de XPS, Eu 3d a) y Eu 4d b), para la muestra 1.3.</i>	67
4.3.	<i>Espectros de XRD para las muestras 1.1, 1.3, 2.1, 3.3, 7.3, 13 y 53. Mediante líneas punteadas se identifican los planos cristalinos del <math>\text{EuO}(111)</math> y del <math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math> (220) presentes en las láminas delgadas. En azul se representan las fracciones porcentuales de europio en estado de oxidación 3+ obtenidas mediante XPS. A la derecha se representan las deconvoluciones obtenidas en la región desde 27° hasta 33°. El pico situado en 33° corresponde a la orientación (211) del substrato de Silicio.</i>	69
4.4.	<i>Representación esquemática de a) la vista frontal y b) de perfil de la rejilla utilizada para depositar la muestra a analizar por HRTEM. En la figura b) se representan (sin escalar) la membrana de SiN (línea roja), la capa de <math>\text{EuO}</math> y la capa de <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>.</i>	72

4.5.	a) Imagen de microscopía STEM-HAADF con contraste Z donde se distinguen varias zonas marcadas como 1 (capa de EuO), 2 y 3 (capa de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). b), c) y d), mapas composicionales de EDX para el oxígeno, europio y aluminio, respectivamente. . . . .	73
4.6.	a) Imagen HRTEM de una zona de la lámina. b) Patrones de difracción obtenidos mediante análisis FFT de la zona remarcada en blanco de la imagen HRTEM presentada en a). . . . .	75
4.7.	a) Imagen HRTEM de la capa de EuO. b) Imagen a) filtrada mediante análisis de FFT. Las zonas verdes se corresponden con los planos (220) y (200) del EuO, las zonas azules con el planos (222) del Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y las zonas marrones con el Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . c) Imagen HRTEM con zonas fuertemente irradiadas enmarcadas en azul (patrones de Moiré) así como una zona débilmente irradiada recuadrada en blanco (EuO cristalino) d) Detalle en alta resolución de la capa de EuO (plano (200)) donde se observan perfectamente las distancias interplanares de los átomos. . . . .	77
4.8.	a) $\Psi$ y b) $\Delta$ obtenidos por elipsometría a cuatro ángulos diferentes (25, 30, 35 y 40 grados) en el rango de 0.7 - 5 eV (250 - 1770 nm) para la muestra 1.3. Los puntos corresponden a los datos obtenidos y las líneas negras a los ajustes. La figura interior en b) es la parte imaginaria del EuO masivo publicado en [2] c) Función dieléctrica compleja, parte real ( $\epsilon_1$ ) y parte imaginaria ( $\epsilon_2$ ) obtenidas tras los ajustes de elipsometría. d) Parte imaginaria ( $\epsilon_2$ ) obtenida mediante la suma de las funciones Cody-Lorentz y gaussianas. . . . .	79
4.9.	Espectros para los parámetros $\Psi$ y $\Delta$ obtenidos por elipsometría a diferentes ángulos en el rango de energías 0.7-5 eV (248 - 1770 nm) para las muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53. Los puntos corresponden a los datos experimentales obtenidos y las líneas negras a los ajustes proporcionados por el modelo de elipsometría. . . . .	82
4.10.	Índices de refracción obtenidos tras los ajustes proporcionados por el modelo de elipsometría para las muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53. . . . .	83

4.11. Función dieléctrica compleja a) $\epsilon_1$ y b) $\epsilon_2$ obtenida mediante los ajustes por elipsometría para las muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53. . . . .	84
4.12. Ampliación de la figura 4.11 b) para valores de $\epsilon_2$ cercanos a 0 de las muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53 junto con los valores obtenidos para la banda de energías prohibidas. En la inserción se representa cómo varía la energía de la banda prohibida en función de la presión base en la cámara de depósito (en escala logarítmica). . . . .	85
4.13. Magnetización de la muestra 1.3 en función de la temperatura a) (0 - 50 K), b) (0 - 120 K) según las medidas ZFC, FC y FH comentadas en la sección experimental. En b) el eje y ha sido ampliado para poder observar el cambio de la magnetización cerca de la temperatura de Curie. . . . .	87
4.14. a), b) Ciclos de histéresis de la muestra 1.3 en función del campo aplicado. La curva en azul representa el ajuste mediante la función de Langevin. La muestra presenta una respuesta ferromagnética con un campo coercitivo de 12 mT. . . . .	89
4.15. Ciclos de histéresis para las muestras 1.3, 3.3 y 53. Las muestras 1.3 y 3.3 presentan una respuesta ferromagnética con campos coercitivos de 12 mT y 7 mT, respectivamente. Por el contrario, la muestra 53 presenta un comportamiento paramagnético (figura interior ampliada 500 veces). . . . .	90
5.1. Imagen del depósito $Al_2O_3$ sobre un sustrato monocristalino de Si. Los números representan las diferentes zonas de estudio sobre el depósito. . . . .	100
5.2. Medidas de elipsometría a 65°, 70° y 75° para las diferentes zonas sobre el depósito de $Al_2O_3$ representadas en la figura 5.1. . . . .	102
5.3. Constantes ópticas n y k para las diferentes zonas sobre el depósito de $Al_2O_3$ (figura 5.1). . . . .	103

5.4.	<i>a) Micro-fotoluminiscencia de monocapas de WSe<sub>2</sub> encapsuladas con 10 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes velocidades de crecimiento (posiciones respecto al centro de la pluma de ablación). b) Intensidad de fotoluminiscencia relativa y valores de desplazamiento relativo respecto a una monocapa de referencia sin encapsular.</i>	105
5.5.	<i>a) Imágenes de AFM para las monocapas encapsuladas por ALD (espesores 5, 10 y 30 nm) y b) PLD. Las líneas negras representan el perfil de AFM sobre los recubrimientos. Mientras que para el caso del ALD se observa un encapsulado discontinuo y no conforme, para el caso del PLD se observa que el substrato y la monocapa de WSe<sub>2</sub> se encuentran completamente cubiertos de forma continua y conforme a las superficies de partida.</i>	107
5.6.	<i>Espectros de XPS para a) ALD y b) PLD. Los ajustes y el análisis indican que el óxido depositado mediante PLD es estequiométrico mientras que para el ALD hay una deficiencia de oxígeno.</i>	108
5.7.	<i>(a) Espectros Raman de la muestra sin encapsular (cuadrados) y de las muestras encapsuladas con 30 nm por ALD (triángulos) y PLD (estrellas). La línea de rayas vertical indica la frecuencia de los modos degenerados E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>1g</sub> característicos de las monocapas de WSe<sub>2</sub>. Las líneas continuas representan los mejores ajustes obtenidos para las medidas. (b) Espectros de XPS para las muestras encapsuladas con 5 nm y sin encapsular mostrando los niveles W 4f<sub>5/2</sub> y W 4f<sub>7/2</sub>. La muestra encapsulada por PLD presenta además una componente adicional asociada al WO<sub>x</sub>, lo que indica una oxidación parcial del material 2D.</i>	110
5.8.	<i>Espectros normalizados de micro-fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las muestras encapsuladas con diferentes espesores y sin encapsular. Los recubrimientos han sido depositados mediante a) ALD (Al<sub>2</sub>O<sub>2,85</sub>) y b) PLD (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). c) FWHM y d) desplazamiento relativo del máximo de la fotoluminiscencia. Las rayas verticales representan el valor para la muestra de referencia sin encapsular.</i>	112



5.9. Espectros de micro-fotoluminiscencia (líneas negras) y ajustes (líneas rojas) para las muestras encapsuladas por ALD ( $\text{Al}_2\text{O}_{2,85}$ ) con diferentes espesores: 0 (sin encapsular), 5, 7.5, 10 y 30 nm. Los espectros de fotoluminiscencia se han ajustado con funciones gaussianas de la siguiente forma: excitón neutro $X^0$ (verde), trión $X^-$ (azul) y estados localizados de la banda prohibida (magenta).	114
5.10. Intensidad integrada de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las monocapas encapsuladas para los diferentes espesores (5, 10, 20, y 30 nm), relativas a la intensidad de PL de las monocapas sin encapsular. Potencia de excitación = 10 $\mu\text{W}$ .	115
5.11. a) Topografía y comparativa de los potenciales de superficie obtenidos por KPFM para b) una monocapa recubierta con 5 nm de $\text{Al}_2\text{O}_{2,85}$ por ALD y c) una monocapa de referencia sin recubrir exfoliada mecánicamente sobre la estructura $\text{Al}_2\text{O}_{2,85}(\text{ALD})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .	116
5.12. (a) Espectros de micro-fotoluminiscencia a 10K para las monocapas de $\text{WSe}_2$ sin recubrir y recubiertas por PLD (b) y ALD (c). Las distintas componentes de la emisión fueron ajustadas mediante funciones gaussianas. Los espectros para diferentes potencias de excitación se muestran en d) para la monocapa descubierta, e) para la monocapa cubierta por PLD, y f) para la monocapa cubierta por ALD.	118
5.13. Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura para las monocapas a) sin encapsular y encapsuladas por b) PLD y c) ALD. La potencia de excitación fue de 10 $\mu\text{W}$ . Las líneas de rayas sirven como referencia para seguir la evolución de las energías de las diferentes transiciones a medida que se varía la temperatura.	121



# Índice de tablas

3.1. <i>Análisis semi-cuantitativo relativo obtenido según las ecuaciones 3.1 y 3.2 para la lámina de <math>\text{Eu}_2\text{O}_3</math> de las diferentes configuraciones.</i>	50
3.2. <i>Tamaños de cristal calculados usando la ecuación de Scherrer para las configuraciones <math>\text{Eu}00</math>, <math>\text{Eu}11</math> y <math>\text{Eu}01</math> recocidas a las temperaturas de <math>500^\circ</math> y <math>850^\circ\text{C}</math>.</i>	50
4.1. <i>Espesores de las nanoláminas de <math>\text{EuO}</math> para los diferentes valores de presión base en la cámara de depósito. Las muestras fueron depositadas utilizando las siguientes condiciones experimentales: densidad de energía (<math>E=1.4\pm 0.2\text{ J/cm}^2</math>), temperatura (<math>T^a=294\text{ K}</math>) y frecuencia de repetición de láser (<math>10\text{ Hz}</math>).</i>	63
4.2. <i>Tabla con las posiciones del pico (220) del <math>\text{EuO}</math>, desplazamiento del mismo con respecto al patrón de referencia del <math>\text{EuO}</math> (JCPDS-00-018-0507) y tamaños de nanocrystal calculados según la ecuación de Scherrer, para las muestras depositadas a diferentes presiones base.</i>	70
4.3. <i>Tabla con los porcentajes atómicos obtenidos para cada elemento a través de los mapa composicionales EDX de la figura 4.5 a) para las diferentes zonas marcada con 1, 2 y 3.</i>	73
4.4. <i>Matriz de correlación obtenida por el método Montecarlo para los parámetros “amplitud” y “energía de centrado” para las funciones usada por el modelo de elipsometría: <math>CL = \text{cody-lorentz}</math>, <math>G1 = \text{gaussiano 1}</math> y <math>G2 = \text{gaussiano 2}</math>.</i>	80
5.1. <i>Espesor y velocidad de crecimiento de la capa de <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> para las diferentes zonas de la figura 5.1.</i>	103

5.2. Porcentaje atómico estimado, energía de enlace y anchura a media altura (FWHM) para los espectros de la figura 5.6. . . . .	109
5.3. Exponentes $\alpha$ obtenidos al realizar el ajuste de la expresión $I \propto P^\alpha$ a las intensidades de fotoluminiscencia para cada uno de los picos mostrados en la figura 5.12 d-f) para una monocapa de WSe <sub>2</sub> sin encapsular y encapsulada mediante las técnicas de ALD y PLD. . . . .	119
5.4. Ajustes de los parámetros de la ecuación de Varshni para las medidas realizadas con respecto a la temperatura. . . . .	122

# Resumen

En este trabajo de tesis doctoral se ha llevado a cabo el desarrollo, caracterización y análisis de nanoláminas basadas en óxidos metálicos con el objetivo de funcionalizarlas; en particular se han estudiado nanoláminas de óxido europio ( $\text{EuO}_x$  con  $1 \leq x \leq 1.5$ ) y monocapas de  $\text{WSe}_2$  encapsuladas por óxido de aluminio. Los resultados obtenidos, abren nuevas vías para el desarrollo de dispositivos funcionales para fotónica y optoelectrónica, así como para espintrónica en el caso del  $\text{EuO}$ . El objetivo de la tesis, se ha centrado en modificar la respuesta óptica, electrónica y en su caso magnética de los distintos materiales objeto de estudio, mediante el uso y control de diferentes fenómenos físicos y químicos tales como: tensiones/estrés, campo cristalino, tamaño nanocristalino (confinamiento cuántico), incorporación/aniquilación de portadores de carga en las fronteras de los cristales así como modificación de la estequiometría. La mayor parte del procesamiento de los materiales se ha llevado a cabo mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD, del inglés “Pulsed laser deposition”).

En cuanto a las láminas de sesquióxido de europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), el objetivo fue doble: 1) desarrollar un método para inducir la fase monoclinica a través de tratamientos a baja temperatura mediante el diseño de la nanoestructura, y 2) usar ese método para controlar la fase cristalina y por tanto, la emisión luminosa a través de los efectos del campo cristalino. Para conseguir los objetivos, se caracterizaron en detalle las propiedades químicas, ópticas y estructurales de nanoláminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  producidas por PLD. Las láminas se crecieron a temperatura ambiente a partir de un blanco de sesquióxido de europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). Para estudiar cómo afecta el diseño de la nanoestructura a la cristalización de las láminas, se prepararon tres nanoestructuras multicapa basadas en el depósito de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre sustratos de Silicio. Las láminas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se utilizaron para encapsular las láminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tanto íntegramente (láminas abajo y arriba) como parcialmente (lámina solo

arriba). Posteriormente, las estructuras fueron sometidas a un tratamiento térmico en aire a 500 y 850 ° C con el fin de promover su cristalización y mejorar la respuesta fotoluminiscente. Los resultados de XRD muestran la formación de la fase monoclinica a baja temperatura para la configuración Silicio/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este resultado es innovador puesto que permite inducir la fase monoclinica (obtenida convencionalmente tras tratamientos a alta temperatura, esto es >1100° C ) mediante un tratamiento a baja temperatura (500 ° C). Por otro lado, los resultados también muestran como en la lámina de referencia (sin capas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se favorece la formación de la fase cúbica a 500 ° C; demostrando en general, que es posible controlar la cristalización de una u otra fase mediante el diseño de la nanoestructura. Es mas, todas las láminas exhiben fotoluminiscencia correspondiente a las transiciones intra-4f de los iones de Eu<sup>3+</sup>, sin embargo ésta es marcadamente diferente dependiendo de la configuración de la lámina. Concretamente, los cambios en la emisión de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , confirman la fuerte influencia de los efectos del campo cristalino sobre los niveles de energía de los iones Eu<sup>3+</sup> [3]. Las aplicaciones de estos resultados abarcan desde sensores cristalinos con aplicaciones en el campo de la construcción, marcadores de seguridad mediante el control fino del desdoblamiento de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , aplicaciones biomédicas, láseres de estado sólido de alta pureza monocromática (FWHM=1.22 nm) así como nuevos dispositivos fosforescentes con emisión ampliada en el rojo.

Para el caso del monóxido de europio, el objetivo del trabajo fue la obtención de láminas nanocristalinas de EuO<sub>x</sub> ( $1 \leq x \leq 1.5$ ) con propiedades ópticas y magnéticas modificadas. Para conseguir este objetivo, se ha desarrollado un nuevo método de depósito a temperatura ambiente partiendo del de un blanco del óxido estable de Europio, (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Este método, elimina el uso de condiciones de ultra-alto-vacío así como el uso de presiones parciales de oxígeno tal y como se hace en la mayoría de trabajos publicados hasta la fecha. Además, mediante el análisis de las medidas de elipsometría espectroscópica, se han obtenido por primera vez la función dieléctrica de nanoláminas de EuO<sub>x</sub>, que hasta el momento solo se habían reportado para el material masivo (en inglés: “bulk”) y puramente estequiométrico. En cuanto a los resultados principales, se muestra que la respuesta (tanto óptica como magnética) de las nanoláminas puede ser modificada mediante el control de la presión base de la cámara de crecimiento, y está asociada, por un lado al confinamiento cuántico que sufre el excitón magnético dentro del nanocristal (estructura de punto cuántico), y por otro lado, a la incorporación de oxígeno en la superficie de los nanocristales que

---

modifican la concentración de portadores de carga, afectando por tanto a sus propiedades optoelectrónicas. Mediante esta modificación, se consigue hasta un desplazamiento de 0.48 eV al azul de la energía de la banda prohibida, con respecto a la del EuO de referencia (1.12 eV), el mayor hasta la fecha. Además, las láminas de EuO crecidas en este trabajo muestran una respuesta magnética excelente en comparación con trabajos anteriores con campos coercitivos que van desde 70 Oe hasta 120 Oe. Los resultados son prometedores de cara a aplicaciones espintrónicas o para su incorporación en dispositivos basados en semiconductores magnéticos diluidos.

Para los resultados obtenidos en el campo de los materiales bidimensionales (2D), el doctorando diseñó, configuró y puso a punto un sistema de caracterización por microfotoluminiscencia. En este caso, los objetivos fundamentales fueron 1) conseguir un método eficiente que pudiera permitir el encapsulado de materiales 2D sin modificar su respuesta óptica, 2) o bien que la modificación producida en la respuesta óptica fuese controlable. Para conseguir estos objetivos se investigó el encapsulado de láminas de WSe<sub>2</sub> mediante el depósito de láminas delgadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tanto por ALD (del inglés: Atomic Layer Deposition) como por PLD. Los resultados muestran que, si se mantiene la estequiometría de la lámina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es posible preservar las propiedades ópticas de las monocapas. Además, las medidas de AFM (del inglés: Atomic Force Microscopy) muestran que el recubrimiento de la monocapa de WSe<sub>2</sub> obtenido mediante PLD, es uniforme con valores pico-pico de  $\approx 3$  nm. Este encapsulado, es mejor que el obtenido mediante ALD, que siendo una de las técnicas de referencia de la industria semiconductora, da lugar a recubrimientos no homogéneos presentando una alta rugosidad con un valor pico-pico de hasta 10 nm. Finalmente se muestra que, el encapsulado mediante láminas de óxido subestequiométrico, permite controlar el dopado electrónico de la monocapa de WSe<sub>2</sub> a escala nanométrica, lo cual puede tener importantes aplicaciones para el diseño de nanodispositivos.





# Summary

In this PhD thesis, the preparation, characterization and analysis of nanofilms based on metal oxides with the aim to functionalize them; in particular we have studied europium oxides ( $\text{EuO}_x$  with  $1 \leq x \leq 1.5$ ) and  $\text{WSe}_2$  monolayers encapsulated by aluminium oxide. The obtained results open new routes for the development of functional devices for photonics, optoelectronics and spintronics in case of  $\text{EuO}$ . This PhD thesis is focused on modifying the optical, electronic and magnetic response of the different materials under study, through the use and control of different physical and chemical phenomena such as: strain/stress, crystalline field, nanocrystalline size (quantum confinement), incorporation/annihilation of free carriers at the crystals boundaries, as well as modification of the stoichiometry. Most of the materials processing has been carried out using the pulsed laser deposition technique (PLD).

Regarding the europium sesquioxide ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) nano-films, the objective was twofold: 1) to develop a method to induce the monoclinic phase through low temperature treatments by means of the design of the nanostructure, and 2) use that methodology to control the crystalline phase and therefore, the light emission through the crystalline field effects. To achieve these objectives, the chemical, optical and structural properties of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nano-films obtained by PLD, were characterized in detail. The nano-films were grown at room temperature from a europium sesquioxide target ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). To study how the design of the nanostructure affects the films crystallization, three multilayer nanostructures were prepared based on the deposit of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Silicon substrates. Thin films of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , were used to encapsulate the  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  films, either forming a sandwich structure (bottom and top layers) or partially (only top layer). Subsequently, the structures were subjected to a thermal treatment in air at 500 and 850 <sup>*circ*</sup> C, in order to promote their crystallization and to improve their photoluminescence response. The XRD results show the monoclinic

phase formation at low temperature for the Silicon/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> configuration. This is a novel result since it shows how to induce the monoclinic phase (obtained conventionally with high temperature treatments, that is  $>1100^\circ\text{C}$ ) by means of a low temperature treatment ( $500^\circ\text{C}$ ). The results also show how for the reference films (without Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers) the cubic phase formation is favoured at  $500^\circ\text{C}$ ; demonstrating, in general, that it is possible to control the crystallization of one or the other phase by a suitable design of the nanostructure. Moreover, all the films exhibit photoluminescence corresponding to the intra-4f transitions of the Eu<sup>3+</sup> ions, however it is significantly different for each film configuration. Specifically, the changes in the emission of the transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , confirm the strong influence of the crystalline field effects on the energy levels of the Eu<sup>3+</sup> ions [3]. The potential applications of these results encompass from crystalline sensors with applications in the field of construction, security markers by means of the fine control of the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  transition splitting, biomedical applications, solid state lasers of high monochromatic purity (FWHM = 1.22 nm), as well as new phosphorescent devices with extended emission in red.

For europium monoxide, the aim of the work was to obtain EuO<sub>x</sub> ( $1 \leq x \leq 1.5$ ) nanocrystalline films with tunable optical and magnetic properties. To achieve this goal, a new deposit methodology by PLD at room temperature has been developed by using a target of the stable europium oxide, (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). This method avoids the use of ultra-high-vacuum conditions, as well as the use of oxygen partial pressures, as it has been doing in most works reported to date. Furthermore, by means of the analysis of the spectroscopic ellipsometry measurements, the dielectric function of EuO<sub>x</sub> nano-films have been obtained for the first time; up-to-date it had only been reported for the bulk material and purely stoichiometric. Regarding the main results, it is shown that the nano-films response (both optical and magnetic) can be modified by controlling the base pressure of the growth chamber, and is associated, on the one hand, with the quantum confinement undergone by the magnetic exciton within the nanocrystal (quantum dot structure), and on the other hand, with the incorporation of oxygen on the nanocrystals surface that modifies the concentration of free carriers, thus affecting their optoelectronic properties. Through this modification, it is possible to achieve a blue shift of the band-gap up to 0.48 eV respect to the value of the EuO reference (1.12 eV); this is the largest shift achieved to date. In addition, the EuO films grown in this work show an excellent magnetic response compared

---

to previous works with coercive fields in the range of 70 Oe to 120 Oe. The results are promising for spintronic applications or for their incorporation in devices based on diluted magnetic semiconductors.

To carry out the research on the two-dimensional materials (2D), the PhD student has designed, configured and developed a micro-photoluminescence characterization system. In this case, the main objectives were: 1) to achieve an efficient method that allows the encapsulation of 2D materials without modifying their optical response; 2) or that the produced modification in the optical response could be controlled. To achieve this goal, the WSe<sub>2</sub> thin films encapsulation was investigated by depositing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin layers using either ALD (Atomic Layer Deposition), or PLD. The results show that, if the stoichiometry of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer is maintained, it is possible to preserve the optical properties of the monolayers. In addition, the AFM (Atomic Force Microscopy) measurements show that the WSe<sub>2</sub> monolayer coating obtained by PLD is uniform with peak-peak roughness values of  $\approx 3$  nm. This encapsulation outperforms that obtained by ALD, in spite of ALD being one of the reference techniques of the semiconductor industry. ALD deposition gives rise to non-homogeneous coatings that show a high roughness with a peak-peak value up to 10 nm. Finally, it is shown that the encapsulation by means of sub-stoichiometric oxide thin films allows to control the electronic doping of the WSe<sub>2</sub> monolayer on a nanometric scale, which may have important applications for the design of nanodevices.



# Capítulo 1

## Introducción

Con la entrada del nuevo siglo XXI, gracias al desarrollo de sofisticadas técnicas de crecimiento como la técnica de crecimiento epitaxial por haces moleculares MBE (del inglés, Molecular Beam Epitaxy) o depósito por láser pulsado PLD (del inglés, Pulsed Laser Deposition), ha tenido lugar un tremendo progreso en el diseño a escala nanométrica de una gran diversidad de materiales. En particular, esta versatilidad en el diseño de las nanoestructuras ha permitido obtener materiales basados en óxidos metálicos para diferentes aplicaciones como contactos conductores transparentes, células fotovoltaicas, materiales bidimensionales (2D), fotosensores, etc. Por ejemplo, las propiedades ópticas y electrónicas de las nanoestructuras de óxidos metálicos están estrechamente relacionadas entre sí. En concreto, particularidades de la estructura electrónica determinan las propiedades físicas del material, incluida la dinámica de portadores de carga, la función dieléctrica, así como la banda de energías prohibidas (band-gap) [4]. La fuerte correlación electrónica descubierta en las intercaras/fronteras de los semiconductores, ha cambiado completamente nuestra comprensión sobre la interacción electrónica en el campo de la física de la materia condensada, siendo un factor muy importante, por ejemplo, en el caso de los óxidos metálicos de transición (como el óxido de Europio) [5]. Los efectos de confinamiento cuántico derivados de la reducción en el tamaño de los materiales a la escala nanométrica introducen notables modificaciones en su respuesta eléctrica, óptica y magnética. Cuando la nanoestructura tiene dimensiones del orden la longitud de onda de De Broglie de los portadores (electrones y/o huecos) en un material determinado, tienen lugar efectos que condicionan el comportamiento electrónico y óptico del material, y que dependen fuertemente del tamaño específico

de la nanoestructura: i) variación de la banda de energías prohibidas del material; ii) discretización de los niveles de energía accesibles a los portadores; iii) variación del espaciado entre estos niveles de energía. Así pues, controlando el tamaño de las nanoestructuras, es posible controlar sus propiedades ópticas, de transporte, magnéticas, etc [6]. La habilidad de desarrollar procesos innovadores de fabricación, unido al descubrimiento y/o síntesis de nuevos nanomateriales, condiciona en última instancia poder aprovechar eficientemente estos aspectos, y ha sido el aspecto clave en el desarrollo de nuevas tecnologías en los últimos 30 años.

Posiblemente, el caso más reseñable se debe al descubrimiento del grafeno - red hexagonal de átomos de carbono - por Geim y Novoselov en el año 2004. Posteriormente, les sería concedido el premio Nobel en Física en el año 2010. El grafeno es la unidad básica del grafito compuesto por múltiples láminas de grafeno apiladas y que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals (vdW). A estos materiales se les conoce como cristales de vdW o bidimensionales (2D). En los últimos 10 años se han investigado centenares de nuevos cristales de vdW sintéticos o naturales con propiedades semiconductoras, aislantes, superconductoras o magnéticas [7], mostrando extraordinarias propiedades cuando se reducen a una monocapa [8]. La explotación de estos materiales 2D en dispositivos prácticos requiere desarrollar procesos adecuados para la integración de materiales 2D en estructuras funcionales mediante encapsulado en matrices dieléctricas. Este es un aspecto que hasta el momento aun no está suficientemente estudiado.

En el contexto descrito anteriormente, el objetivo de esta tesis es el desarrollo de nanoláminas de óxidos metálicos con propiedades funcionalizadas para su aplicación en fotónica, optoelectrónica y espintrónica. Para abordar este se objetivo como técnica de preparación de los materiales se ha elegido la técnica PLD. La técnica PLD es muy versátil, ya que permite el depósito de nanomateriales en capas finas incluyendo óxidos complejos, permitiendo un control excelente en su estequiometría. En este trabajo de tesis doctoral, se ha investigado fabricación de láminas delgadas (de espesor nanométrico) funcionales para dos ámbitos concretos, y por tanto los resultados se han dividido en dos bloques. En un primer bloque, compuesto por los capítulos 3 y 4, se presentan los resultados correspondientes a la fabricación de estructuras en forma de nanoláminas de  $\text{EuO}_x$  nacristalinas, mediante un proceso de crecimiento optimizado para conseguir láminas con control en su estequio-

---

metría y fase cristalina. Para comprobar la calidad del material fabricado y demostrar la posibilidad de controlar sus propiedades físicas, se ha analizado tanto la respuesta óptica como magnética de dichas láminas, y se ha correlacionado con su estructura cristalina y composición. En el segundo bloque de la tesis, en el capítulo 5, se ha optimizado un proceso de encapsulado de materiales bidimensionales (2D) ópticamente activos. En concreto, se han encapsulado monocapas de  $\text{WSe}_2$  con nanoláminas dieléctricas de óxido metálico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparadas mediante depósito por láser pulsado. Los efectos de la estequiometría y morfología del óxido en las propiedades de emisión óptica de las monocapas han sido estudiados y comparados con aquellos obtenidos cuando el encapsulado se realiza por otras técnicas de referencia, como el depósito de capas atómicas.

Los aspectos más relevantes, así como el estado del arte, de cada uno de los materiales específicos que han sido objeto de investigación en este trabajo de tesis se exponen en la introducción de cada uno de los capítulos.





## Capítulo 2

# Experimental

### 2.1. Depósito por láser pulsado (PLD)

El depósito por láser pulsado (PLD, del inglés “Pulsed Laser Deposition”) es una técnica física de preparación de láminas delgadas ampliamente conocida y utilizada. Se popularizó en la década de los 90’s, aunque hoy en día, gracias a sus amplias posibilidades, sigue siendo una de los métodos más versátiles para depositar casi cualquier tipo de material. El depósito por láser pulsado se basa en la interacción de la luz con la materia. Para producir una lámina delgada de material, un láser pulsado (normalmente ultravioleta) de alta potencia se focaliza sobre la superficie del material que queremos producir (blanco de partida) en el interior de una cámara de vacío. El rayo láser produce la eyección del material del blanco que forma un plasma muy energético al que se denomina ”pluma“ por su forma. Éste plasma, se condensa al entrar en contacto con el sustrato, formando la lámina delgada. A diferencia de la simplicidad de la técnica, los mecanismos físicos involucrados en la técnica PLD (incluyendo ablación, la formación del plasma, la propagación del mismo, así como la nucleación y el crecimiento) son procesos complejos que fueron estudiados en detalle a finales de los 90’s y en la primera década de los 2000 y a continuación los describiremos brevemente [9]. Una condición básica que se debe cumplir para que haya ablación del material, es que, el calor absorbido por unidad de volumen del material, tiene que ser más grande que el calor latente de vaporización del sólido. Para el caso de láseres con una duración de pulso de decenas de nanosegundos, la densidad de potencia del láser es generalmente  $>100 \text{ W}\times\text{cm}^{-2}$ . Bajo estas condiciones, los mecanismos de absorción de luz que

conducen a la ablación y eyección del material pueden ser tanto térmicos como de ruptura dieléctrica. Para densidades de potencia moderadas, la energía del láser es absorbida por los electrones, los cuales se excitan a los niveles más altos de energía, para posteriormente (del orden de unos pocos picosegundos), desexcitarse mediante transferencia energética a los fonones de la red cristalina del material. Este proceso de intercambio energético electrón-fonón, conduce a un aumento de la temperatura que puede ser lo suficientemente alto como para promover la fusión del material y su posterior evaporación, promoviendo la expulsión de moléculas y átomos neutros. El mecanismo por el cual se transfiere la energía del láser a la red cristalina del material, está determinado por dos parámetros, esto es, la distancia de penetración óptica, así como la de difusión térmica. La distancia de penetración óptica se define como  $1/\alpha$ , donde  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ , siendo  $k$  el coeficiente de extinción del material. El segundo parámetro, la difusión térmica, se define como  $L_t = 2\sqrt{D \cdot \tau}$ ; donde  $D$  es la constante de difusión térmica y  $\tau$  el tiempo de interacción entre el láser y el material, esto es, la duración del pulso láser. La distancia de penetración óptica representa cuánto es capaz de penetrar la luz dentro del material (a una determinada longitud de onda, dada por  $\lambda$ ) antes de que se extinga por completo. Por otro lado, la distancia de difusión térmica corresponde al espesor del material que es afectado por el calentamiento térmico (transformación de energía luminosa en energía fonónica a través de la excitación electrónica). Si  $L_t \ll 1/\alpha$ , la capa del material que experimenta un incremento de temperatura está determinada por la distancia de penetración óptica, independientemente de la duración del pulso y de la constante de difusión térmica del material. Esta situación es la que ocurre, por ejemplo, en el caso de los materiales dieléctricos, puesto que poseen una distancia de penetración óptica alta (bajo coeficiente de absorción,  $k$ ) a la vez que son malos conductores térmicos (y eléctricos). Bajo estas condiciones, se suele decir que la ablación es congruente; esto es: la estequiometría del blanco de partida se transmite a la lámina delgada. En cambio, si  $L_t \gg 1/\alpha$ , la capa del material afectada por el aumento de temperatura estará determinada por la duración del pulso láser. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, para el caso de los metales, los cuales presentan distancias de penetración óptica muy pequeñas (fuerte absorción,  $k$  alto) y son buenos conductores térmicos (y eléctricos), obteniéndose valores, para estos casos, de  $1/\alpha \approx 10$  nm y  $L_t = 1$   $\mu$ m. Bajo estas condiciones, la ablación se asemeja a la evaporación térmica y no se produce ablación congruente, es decir, la estequiometría del blanco no se transfiere a la lámina delgada. Por otro lado, si la densidad

de potencia es lo suficientemente alta ( $>108 \text{ W}\times\text{cm}^{-2}$ ), puede producirse el fenómeno de ruptura dieléctrica, que puede promover la excitación electrónica a través de procesos de absorción no lineales, incluso en materiales altamente transparentes, mediante el proceso de avalancha electrónica. En el fenómeno de avalancha electrónica, los electrones que han saltado a la banda de conducción del material, se aceleran, debido al fuerte campo eléctrico inducido, adquiriendo una alta energía cinética (10-100 eV), de forma que, al colisionar con electrones de la banda de valencia, los liberan; éstos a su vez, se aceleran y colisionan con otros electrones de la banda de valencia, liberándolos también, produciéndose el fenómeno de avalancha electrónica. Cuando los electrones se relajan, la energía acumulada por los electrones se transfiere a la red cristalina del material, produciendo un aumento drástico de la temperatura en su superficie, dando lugar a la ablación congruente del material. Este mecanismo no lineal, es el que permite ablacionar materiales aislantes (dieléctricos) que poseen una energía de la banda prohibida mayor que la energía del fotón incidente, tales como la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la cual posee una energía de la banda prohibida  $\geq 6.5 \text{ eV}$  y es ablacionada (en nuestro caso) por un láser de excímero<sup>1</sup> de 198 nm, o lo que es lo mismo 6.26 eV. Tras el proceso de ablación, el material eyectado (especies ionizadas (electrones e iones), así como átomos neutros con una alta energía cinética (10-100 eV)), se desplazan adiabáticamente formando un plasma que se conoce como “pluma de ablación”. La distribución espacial del plasma o pluma de ablación, y por tanto, la forma del depósito de la lámina delgada, dependen de las propiedades electrónicas del material de partida, así como de los parámetros del depósito por láser pulsado, estos son, el tamaño y forma del punto láser sobre el blanco, la frecuencia de repetición, la densidad de energía y las condiciones de vacío (la temperatura dentro de la cámara, la distancia blanco-substrato, etc.). La distribución de espesor sobre la lámina delgada sigue una función proporcional a  $\cos(\theta)^n$  (siendo  $\theta$  el ángulo subtendido entre el vector radial que une el blanco con cualquier punto del substrato y la normal del mismo) donde  $n$  puede tomar valores generalmente entre 3-30 [10, 11]. Como desventajas más significativas de la técnica de PLD, cabe destacar la posible formación de partículas grandes (del orden de las micras), así como la no homogeneidad de los depósitos (lo normal son áreas de 1-3 cm de diámetro, aunque se

---

<sup>1</sup>del inglés “dimer”, dímero. Un dímero es una entidad química que consiste en dos subunidades con estructura similar llamadas monómeros. En nuestro caso, el láser de excímero usa una combinación de dos gases activos, argón y flúor, más otros dos pasivos, helio y neón.

puede llegar a zonas más grandes, del orden de 4-5 cm, si se rota el sustrato). Para más detalles sobre estas particularidades o los fundamentos físicos sobre el proceso de ablación, así como la dinámica de las especies que forman la pluma de ablación, se puede consultar la literatura [10, 12, 13].

En resumen, la técnica de PLD es un proceso de interacción de la luz con la materia, que permite extraer material de un blanco a través de un plasma que se condensa sobre un sustrato, formando la lámina delgada. La técnica de PLD permite depositar prácticamente cualquier material (óxidos, metales, semiconductores, materiales orgánicos, etc.) a través del control de las variables de proceso.

### 2.1.1. Sistema utilizado y condiciones de crecimiento

El sistema de PLD utilizado en esta tesis consiste en un láser de excímero de ArF (argón - flúor) de ultravioleta ( $\lambda = 193$  nm) con una duración de pulso de aproximadamente 20 nanosegundos. La ablación láser se realiza en una cámara de vacío equipada con un mecanismo con capacidad para controlar cuatro blancos. Este sistema permite rotar cada blanco sobre su propio eje para impedir el desgaste localizado del mismo en el proceso de ablación láser, de esta forma, se genera un carril concéntrico que desgasta el blanco de una forma más homogénea. El sistema también permite rotar sobre un eje imaginario centrado entre los cuatro blancos, que facilita cambiar de un blanco a otro la exposición al haz láser. El haz láser se enfoca sobre el blanco mediante una lente de distancia focal 30 cm formando un ángulo de incidencia de 45 grados con respecto a la superficie normal del mismo. La distancia blanco-sustrato para los diferentes materiales preparados en este trabajo se mantuvo fija e igual a 43 mm, así como la temperatura de crecimiento a la temperatura ambiente ( $\approx 294$  K). Los sustratos utilizados para el crecimiento de las nanoláminas son de silicio monocristalino, tipo P dopado con boro, resistividad= 4-70 Ohm·cm, orientación cristalina (100), espesor = (575 +/- 50) micras. Para el crecimiento de las nanoláminas se usó tanto la configuración en eje, como la de fuera de eje. En la configuración fuera de eje, el sustrato se sitúa en una posición fuera del centro de la pluma de ablación. Esta configuración se usa, normalmente, para obtener áreas homogéneas de depósito más grandes, aunque como se verá en el capítulo 5, también puede ser usada para evitar las especies más energéticas que provienen del plasma de ablación. Este metodología es, por

tanto, adecuado para el encapsulado de los materiales 2D, ya que son altamente frágiles. Los valores de presión de vacío se variaron en el rango  $(1.1 - 55) \cdot 10^{-7}$  mbar y la densidad de energía en el rango  $1 - 3.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

En la figura 2.1 se muestra una fotografía de la cámara de vacío (vista superior) sobre la que se ha dibujado un esquema del proceso de depósito por láser pulsado.

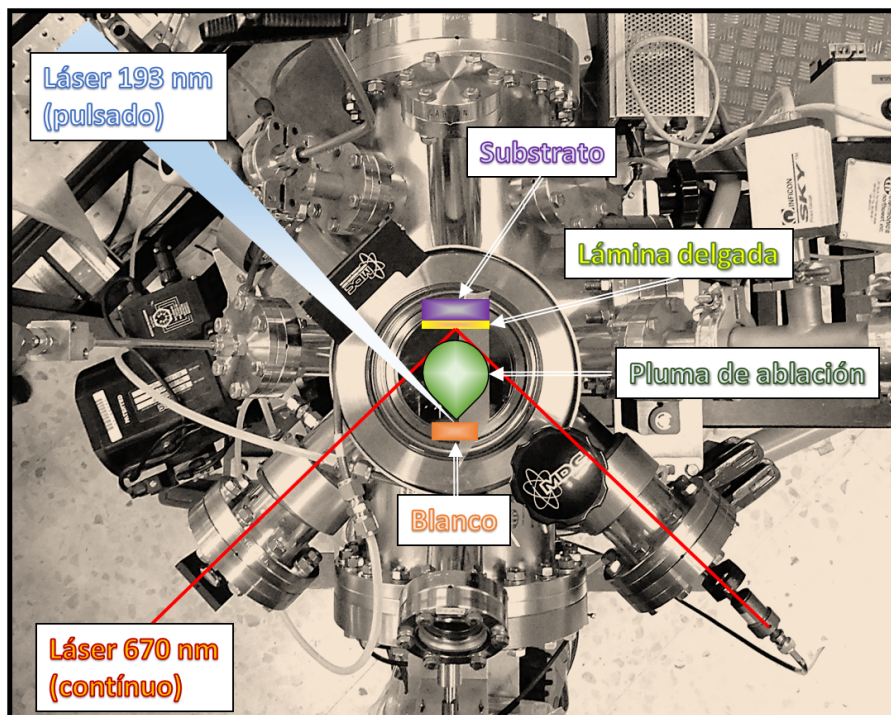


Figura 2.1: Fotografía de la cámara de vacío y esquema del depósito por láser pulsado (vista superior).

Para controlar el progreso del crecimiento “in-situ” se cuenta con un sistema que permite monitorizar en tiempo real la reflectividad de la lámina que se está depositando en función del tiempo. El sistema está formado por un diodo láser ( $\lambda=670 \text{ nm}$ ) que se pulsa mediante un “chopper”. El haz del diodo se enfoca sobre el sustrato formando un ángulo de 45 grados con respecto a su normal. La reflexión del haz láser sobre el sustrato se recoge sobre un fotodiodo. El fotodiodo, transmite la señal eléctrica a un amplificador del tipo “lock-in”, que recibe también la señal del “chopper”, filtrando sólo la frecuencia del diodo pulsado, lo que permite aumentar la relación señal-ruido. Finalmente, los datos se transmiten al ordenador mediante un programa realizado con el software comercial Lab-

view. La medida de reflectividad que se obtiene en función del tiempo es característica del material que se deposita. En general, para materiales dieléctricos transparentes a la longitud de onda del diodo, cuando se depositan sobre un sustrato de Si, se observan las interferencias debidas a la intercaras aire-material, material-silicio. Sin embargo, para materiales altamente reflectantes (por ejemplo metales), la curva de reflectividad aumenta hasta un valor de saturación. Esto es importante ya que, el control del espesor en tiempo real, resulta más fácil para los materiales dieléctricos (ya que vemos las interferencias) que para materiales absorbentes, donde sólo podemos observar cambios en la curva de reflectividad para pequeños espesores del material depositado (por ejemplo, espesores menores de 50 nm en el caso del Bismuto). Para los experimentos de ablación láser, se utilizaron dos blancos: uno comercial de  $\alpha - Al_2O_3$  de pureza 99.99 % y otro de  $Eu_2O_3$  fabricado por el grupo “Ceramics and Smarts Systems” con el que se ha desarrollado una colaboración. El blanco fue fabricado a partir de polvos de óxido de europio de pureza 99.99 % mediante un sinterizado a temperaturas de 1500 °C. Tras el proceso de sinterizado, el blanco presenta una estructura cristalina monoclinica, así como una transmitancia mayor del 25 % para longitudes de onda mayores de 600 nm, siendo, por tanto, translúcido a partir de las mismas. Se pueden encontrar más detalles sobre el proceso de fabricación del blanco en el trabajo de A. Quesada et al. [14].

### 2.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se basa en la interacción de los fotones con la materia, y más concretamente, en el efecto fotoeléctrico. De forma general, cuando un fotón interacciona con un átomo, pueden ocurrir tres fenómenos diferentes: 1) que el fotón pase a través del átomo sin ninguna interacción; 2) que el fotón interaccione con un electrón del átomo, desviándose, y perdiendo una cierta energía (efecto Compton); 3) que el fotón interaccione con un electrón de un orbital electrónico, transfiriendo toda su energía al electrón, dando lugar a la emisión de un fotón-electrón (de ahí el nombre: fotoelectrón) del átomo. Este último proceso, es el que describe a la técnica de XPS, donde la transferencia total de la energía del fotón al electrón es el mecanismo esencial de la fotoemisión. El proceso de la fotoemisión se basa, por tanto, en la irradiación

de una muestra con fotones que poseen una energía superior a la energía de ligadura de los electrones de los átomos. Los fotoelectrones “arrancados” de la muestra, escapan con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía inicial del fotón y la energía de ligadura del electrón (efecto fotoeléctrico). Si suponemos que no existen colisiones inelásticas dentro de la muestra, la ecuación que nos da el balance de energía es:  $h\gamma = E_f - E_i$ , donde  $E_f$  es la energía de fotoelectrón en su estado final y  $E_i$  la energía inicial del fotón incidente. Por último, la energía cinética medida que se obtiene con el analizador del espectrómetro del XPS, es función de la energía del fotón, la energía de ligadura del electrón y de la función de trabajo del espectrómetro, que es un factor que se puede aproximar a una constante en cada equipo y su valor debe ser comprobado periódicamente. Por tanto, mediante esta técnica, se obtiene un espectro característico para cada tipo de enlace químico presente en el material bajo estudio. De forma práctica, en las medidas de XPS se suele hacer una calibración previa con una energía de enlace conocida, como por ejemplo la del carbono, ya que todas las muestras, en general, suelen presentar algo de contaminación por este elemento.

### 2.2.1. Equipos utilizados y condiciones de medida

Para la obtención de los resultados presentados en esta tesis se usaron dos equipos de XPS. Mediante el primero se analizaron los resultados del capítulo 3 y mediante el segundo los resultados del capítulo 4 y 5. Los espectros de XPS del capítulo 3 se adquirieron en una cámara de ultra-alto-vacío (UHV) y a una presión base de  $10^{-9}$  mbar. La cámara está equipada con un analizador de energía de electrones hemisférico (SPECS Phoibos 150), un detector de línea de retardo (modo nueve-segmentos) y una fuente de rayos X no monocromática de Al K (1486.61 eV). Para calcular la concentración atómica de cada elemento, se tuvo en cuenta el área bajo la curva de cada componente una vez eliminado el ruido de fondo y habiendo normalizado los espectros según los factores de sensibilidad dados por el fabricante. El procesamiento de datos se realizó mediante el software CasaXPS (Casa Software, Ltd., Cheshire, UK). Los espectros de XPS correspondientes a los capítulos 4 y 5, se adquirieron mediante un sistema Theta Probe XPS de ThermoFisher, con rayos X Al-K $\alpha$  de 1486.61 eV monocromáticos, operados a 15 kV y a una corriente de emisión de 6,7 mA. Se empleó un tamaño de punto máximo de 400  $\mu\text{m}$  de diámetro para el haz de

rayos X. El modo de energía fue fijado con un paso constante de 50 eV (1 eV de FWHM sobre  $\text{Ag } 3d_{5/2}$ ). Para neutralizar la acumulación de carga sobre la superficie investigada, un cañón de flujo dual estándar proporciona simultáneamente un haz de electrones de baja energía (2 eV) y un haz de iones Ar de baja energía. Para la calibración de la energía se usó la energía de enlace de referencia del carbono (C - C) del nivel del fotoelectrón C 1s a una energía 284.8 eV. La presión residual dentro de la cámara de análisis se mantuvo en el rango de  $10^{-9}$  mbar (UHV).

### 2.3. Difracción de rayos X (XRD)

En física del estado sólido, cuando los átomos de los elementos que componen un material están ordenados según una estructura periódica, decimos que el material es cristalino. Este es, por ejemplo, el caso de la sal común. La sal (Cloruro sódico,  $\text{NaCl}$ ) está compuesta por un catión de sodio (el sodio aporta un electrón) y un anión de cloro (el cloro recibe un electrón) unidos mediante el enlace iónico. La sal tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, donde cada átomo de sodio y cloro están ordenados periódicamente situándose en puntos imaginarios que llamamos red cristalina (ver figura 2.2).

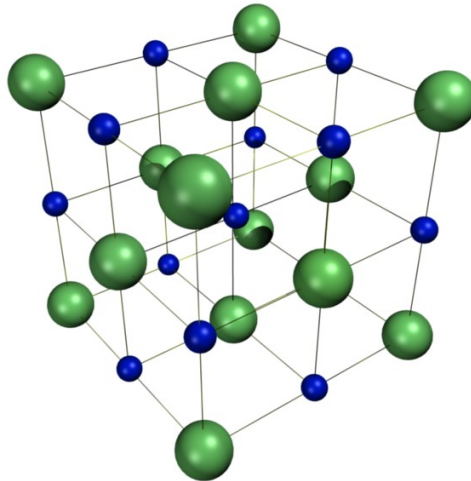


Figura 2.2: *Estructura cristalina de la sal. En azul se representan los cationes de sodio ( $\text{Na}^+$ ) y en verde los aniones de Cloro ( $\text{Cl}^-$ ).*



La celda unidad se define como la mínima unidad que, repetida a lo largo del espacio, compone todo el cristal. Los planos paralelos que interceptan la celda unidad se usan para definir direcciones, así como distancias dentro del cristal y se identifican por los denominados índices de Miller,  $h$ ,  $k$ , y  $l$ . El fenómeno de la difracción se basa en la coherencia de dos o más ondas en el espacio. En el caso de la difracción de rayos X, las ondas de rayos X son dispersadas por los átomos de la estructura cristalina. Ya que éstos están ordenados de una forma periódica, la dispersión de los rayos X producirá interferencia constructiva en los puntos del espacio donde las ondas difractadas estén en coherencia de fase. Por lo tanto, dentro de este espacio, habrá puntos privilegiados donde se observe la difracción. A este espacio se le denomina red recíproca, puesto que cada red cristalina tiene asociada una única red recíproca. En el caso de los rayos X, la longitud de onda utilizada corresponde generalmente a  $1.5406 \text{ \AA}$  (Cu  $K\alpha$ ) y es similar a la distancia entre átomos, siendo las nubes electrónicas de los mismos quienes interaccionan con el campo eléctrico oscilante, dispersando la radiación incidente y produciendo por tanto, interferencia constructiva para ciertos ángulos preferentes. La difracción entre los planos cristalinos presenta máximos de intensidad para ciertos ángulos entre el haz incidente y la muestra, y la diferencia de caminos ópticos se describe mediante la ley de Bragg (ecuación 2.1):

$$2d(hkl)\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

donde  $\theta$  es el ángulo que forma el haz incidente y la familia de planos ( $hkl$ ) para el que se da una interferencia constructiva,  $d(hkl)$  es la distancia interplanar,  $n$  es el orden de la difracción y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente [15]. Los ángulos determinados por la distancia entre los planos que definen la red cristalina son característicos para cada sólido ordenado, de manera que un patrón de difracción proporciona información de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad, mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [16].

### 2.3.1. Equipo utilizado y condiciones de medida

El difractómetro consiste en un tubo de rayos X, un portamuestras plano con la muestra centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector colocado sobre el borde

del sistema angular. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación incidente. Esta intensidad, se representa gráficamente en función del ángulo  $\theta$ , dando lugar al difractograma de rayos X. El estudio por difracción de rayos X de las muestras se realizó con un equipo Philips X'Pert MPD en configuración theta-2theta ( $1.5406 \text{ \AA}$ , Cu  $K\alpha$ ). Dispone, además, de un horno Nabertherm, una estufa Heraeus, un equipo de ultrasonidos para la dispersión de suspensiones, una ultra-centrifugadora Heraeus y un sistema completo para la extracción y filtrado de fracciones finas de las muestras. El tubo emisor de rayos X permanece fijo y es el portamuestras el que gira un ángulo  $\theta$  mientras que el detector lo hace un ángulo  $2\theta$  (figura 2.3). De esta manera, el detector y el tubo de radiación se mantienen siempre en posición especular con respecto al portamuestras. El tratamiento de datos se realizó con el software X'Pert Highscore version 2.2a que controla el programa y la adquisición de datos. La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante comparación con los patrones de la base de datos del "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS), así como de la base de datos "Powder Diffraction File - 2 release 1999" (International Centre for Diffraction Data).

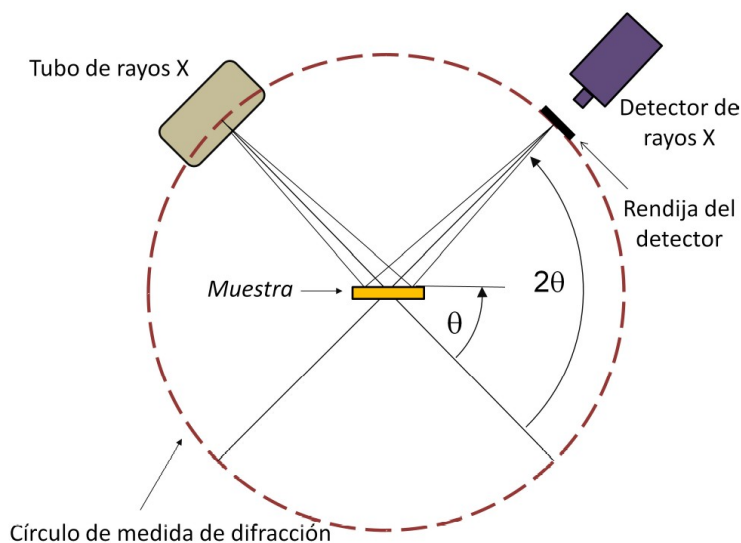


Figura 2.3: *Modo de operación  $\theta$ - $2\theta$  del difractómetro.*

Cuando los tamaños del cristal están por debajo de  $1000 \text{ \AA}$ , se produce un ensanchamiento de los picos difractados. La anchura a mitad de altura del máximo de difracción puede ser relacionada con el tamaño del dominio de coherencia o tamaño del cristal. Esta

expresión viene dada por fórmula de Scherrer (ecuación 2.2 [17]).

$$S = \frac{K\lambda}{(\beta_{obs} - \beta_{std})\cos\theta} \quad (2.2)$$

donde  $S$  es el tamaño medio del cristal,  $K$  una constante numérica relacionada con la forma del cristal que suele tener un valor típico de 0.93,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $\beta_{obs}$  la anchura a media altura (FWHM) del pico a estudiar (en radianes),  $\beta_{std}$  la anchura debida al instrumento utilizado (en radianes) y  $\theta$  el ángulo de Bragg (en radianes).

## 2.4. Elipsometría espectroscópica de ángulo variable

La elipsometría es una técnica óptica no destructiva que usa luz polarizada para caracterizar superficies o láminas delgadas. La elipsometría puede proporcionar información sobre la composición química, espesor, cristalinidad, concentración de dopado, conductividad eléctrica, rugosidad superficial, así como otras propiedades. Su gran sensibilidad deriva de la determinación del cambio de fase relativo que sufre un rayo polarizado al reflejarse, siendo más sensible que una medida normal de reflectancia, que sólo mide cambios en la intensidad relativa de la luz reflejada con respecto a una muestra de referencia. Cuando la luz incide sobre una superficie, parte se refleja, parte se transmite y parte se absorbe. Estos fenómenos pueden ser especulares o difusos. La señal medida por la elipsometría (ya sean en reflexión o en transmisión), corresponde únicamente a las componentes especulares. Dado que la elipsometría mide el cociente entre dos valores, es muy robusta, precisa y reproducible. Además, esta característica le permite también ser insensible a las fluctuaciones (de la lámpara, del aire debido a la temperatura, etc). La elipsometría mide cómo las componentes polarizadas de la luz p- y s- (con p y s, la componente paralela y perpendicular, respectivamente, al plano de incidencia) cambian tras la reflexión o la transmisión en relación entre sí. De esta forma, el haz de referencia es parte del experimento. En general, la luz utilizada puede ser: 1) luz circularmente polarizada (las componentes del campo eléctrico,  $E_x$  e  $E_y$  son iguales y con un desfase múltiplo de  $\pi/2$  grados) o 2) luz linealmente polarizada ( $E_x$  e  $E_y$ , son iguales y con un desfase múltiplo de  $\pi$ ). La luz incidente se refleja o transmite sobre la muestra cambiando su polarización (normalmente,

$E_x$  e  $E_y$  no serán iguales y formarán un ángulo diferente de 45 grados, por lo que formarán una elipse y de ahí el nombre de elipsometría) que es medida a la salida. Este cambio en el estado de polarización de la luz reflejada o transmitida (dependiendo del tipo de medida) se realiza a través de la obtención de dos valores experimentales,  $\Psi$  y  $\Delta$ . Estos valores están relacionados con los coeficientes de reflexión de Fresnel,  $r_p$  y  $r_s$  para las componentes de la luz polarizada paralela y perpendicular, respectivamente, y dados por la ecuación 2.3:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (2.3)$$

En la figura 2.4 se muestra un esquema de la medida de elipsometría. De forma general, la luz incidente y la reflejada muestran una polarización lineal y elíptica, respectivamente.

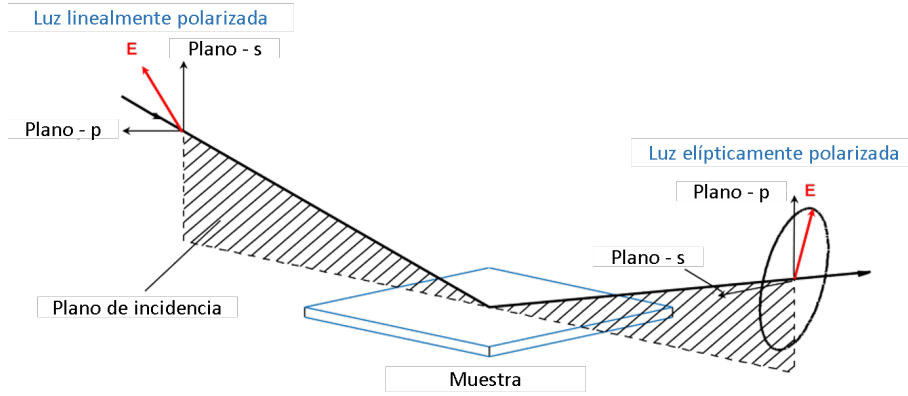


Figura 2.4: Esquema de una medida de elipsometría. La luz incidente está linealmente polarizada y la reflejada elípticamente polarizada.

Los componentes principales de un elipsómetro son: fuente de luz, polarizador, muestra, analizador de polarización y detector. La configuración común de un elipsómetro incluye un analizador giratorio, un polarizador rotativo, un compensador giratorio y un modulador de fase. Además, el elipsómetro utilizado en esta tesis dispone de un autorretardador, que aumenta la sensibilidad cuando el parámetro elipsométrico  $\Delta$  es  $0^\circ$  ó  $180^\circ$ , además de permitir hacer medidas de depolarización (porcentaje de luz no polarizada que llega al detector).

Normalmente, las propiedades ópticas del material no se obtienen de forma direc-

ta una vez realizadas las medidas experimentales. Es, por tanto, necesario establecer un modelo teórico que permita extraer la información de la función dieléctrica a partir de los parámetros elipsométricos,  $\Psi$  y  $\Delta$ , medidos experimentalmente. Estos modelos permiten calcular las propiedades físicas y ópticas que caracterizan el material que se está estudiando: espesor, índice de refracción complejo, etc. Sólomente, en los casos en los que la luz proviene de la reflexión de una única superficie, se pueden obtener directamente la función dieléctrica a través de la “inversión directa”. Por otro lado, es en la determinación del modelo teórico, donde reside la complejidad del uso de esta técnica de caracterización. Es, por tanto, siempre recomendable obtener el máximo de información de la muestra mediante otras técnicas de caracterización (difracción por rayos X, espectroscopía de fotoelectrones emitidos, etc.) para así, poder elaborar un modelo que se ajuste a los datos experimentales y que tenga sentido físico.

Por otro lado, la bondad del ajuste en elipsometría se mide a través del error cuadrático medio ECM o MSE (del inglés, “Mean Square Error”). El ECM es un estimador que mide el promedio de los errores al cuadrado. Es decir, la suma promedio de las diferencias entre los valores experimentales y los ajustes al cuadrado. El ECM está relacionado con  $\chi^2$  de la siguiente forma:

$$ECM = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \chi^2} \quad (2.4)$$

donde  $N$  es el número de datos (pares de puntos  $\Psi$  y  $\Delta$ ) y  $M$  el número de parámetros variables del modelo. En general, cuanto menor sea el valor del ECM mejor será el ajuste, siendo 0 el valor de un ajuste perfecto. Sin embargo, en la práctica siempre se encuentran valores mayores del ECM debidos tanto al error experimental como al modelo propuesto. Por ejemplo, para estructuras simples, como un substrato de silicio con su capa nativa de óxido de silicio de unos 2.5 nm, mediante el software de J.A. Woollam (V.A.S.E) se obtiene un  $ECM \approx 4$ . Para estructuras más complejas como multicapas, o láminas nanoestructuradas, valores para el ECM por debajo de 10 son aceptables.

### 2.4.1. Definiciones previas

Las constantes ópticas de un material se pueden presentar a través del índice de refracción complejo  $\tilde{n}$ , o bien a través de la función dieléctrica compleja  $\epsilon$ . Si bien, el índice de refracción complejo se asocia a cómo cambia la luz dentro del material, la función dieléctrica compleja representa cómo el material se comporta frente a la luz incidente. El índice de refracción complejo  $\tilde{n}$  así como la función dieléctrica compleja  $\epsilon$  están relacionadas según las siguientes ecuaciones:

$$\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2} \quad (2.5)$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.6)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.7)$$

$$n = \sqrt{\frac{||\epsilon|| + \epsilon_1}{2}} \quad (2.8)$$

$$k = \sqrt{\frac{||\epsilon|| - \epsilon_1}{2}} \quad (2.9)$$

Por otro lado, la longitud de onda de la luz así como su energía (electrón-voltios, eV) están relacionadas mediante la ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; \quad \lambda(nm) = \frac{1240}{Energia(eV)}; \quad Energia(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (2.10)$$

### 2.4.2. Modelo de Cauchy

El modelo de Cauchy es un modelo para simular el comportamiento de materiales dieléctricos cuyo índice de refracción sigue la ley de dispersión de Cauchy y al que se acompaña de una absorción del tipo Urbach [18, 19].

$$\tilde{n} = n + i \cdot k \quad (2.11)$$

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda} + \frac{C_n}{\lambda} \quad (\lambda \text{ en } \mu m) \quad (2.12)$$

$$k(\lambda) = \alpha \cdot e^{\beta(1,24\mu m(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma}))} \quad (\lambda \text{ en } \mu m) \quad (2.13)$$

donde  $\tilde{n}$  es el índice de refracción complejo,  $n$  el índice de refracción,  $k$  el coeficiente de extinción,  $A$ ,  $B$  y  $C$  parámetros,  $\alpha$  la amplitud del coeficiente de extinción,  $\beta$  el exponente, y  $\gamma$  el borde de absorción.

### 2.4.3. Modelo Gaussiano

Como su propio nombre indica, el modelo gaussiano está basado en una función de tipo gaussiana para  $\epsilon_2$  con consistencia Kramers-Kronig para  $\epsilon_1$ . La función gaussiana se aproxima rápidamente a valores nulos cuando nos alejamos del centro de la distribución. El modelo gaussiano está dado por:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2 \quad (2.14)$$

$$\epsilon_2(E) = A \cdot \exp\left(-\left(\frac{E - E_n}{\sigma}\right)^2\right) - A \cdot \exp\left(-\left(\frac{E + E_n}{\sigma}\right)^2\right) \quad (2.15)$$

$$\sigma = \frac{B_r}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (2.16)$$

donde,  $A$ ,  $E_n$  y  $B_r$  denotan la amplitud, posición y anchura a media altura (FWHM) de la función gaussiana, respectivamente, y  $\epsilon_1$  se calcula usando la relaciones de Kramers-Kronig [20].

### 2.4.4. Modelo de Tauc-Lorentz

El modelo de Tauc-Lorentz combina una función de tipo lorentziana con una absorción (cerca del borde de absorción) según la fórmula de Tauc-Lorentz mediante una función a trozos. El modelo es de amplia utilidad para materiales amorfos o nanocristalinos cerca del borde de absorción [21,22]. El modelo de Tauc-Lorentz está dado por:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2 \quad (2.17)$$

$$\epsilon_2(E) = \frac{AE_n B_r (E - E_g)^2}{(E^2 - E_g^2)^2 + B_r^2 E^2} \cdot \frac{1}{E} \quad E > E_g \quad (2.18)$$

$$\epsilon_2 = 0 \quad E \leq E_g \quad (2.19)$$

donde,  $A$ ,  $E_n$ ,  $E_g$  y  $B_r$  denotan la amplitud, posición, energía de la banda prohibida y anchura a media altura (FWHM), respectivamente, de la función Tauc-Lorentz y  $\epsilon_1$  se calcula usando las relaciones de Kramers-Kronig [20].

### 2.4.5. Modelo de Cody-Lorentz

El modelo de Cody-Lorentz está basado en una absorción del tipo Cody [23], combinada con una función lorentziana. El modelo de Cody-Lorentz aporta también una absorción del tipo Urbach en el borde de la banda prohibida, permitiendo así, tener más flexibilidad para ajustar la forma del mismo. Al igual que el modelo de Tauc-Lorentz, el modelo de Cody-Lorentz es de amplia utilidad para materiales amorfos o nanocristalinos cerca del borde de absorción, permitiendo un ajuste mucho más fino del mismo. El modelo de Cody-Lorentz está dado por:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2 \quad (2.20)$$

$$\epsilon_2(E) = \frac{E_1}{E} \exp\left(\frac{(E - E_g - E_t)}{E_u}\right) \quad 0 < E \leq (E_g + E_t) \quad (2.21)$$

$$\epsilon_2 = G(E)L(E) = \frac{(E - E_g)^2}{(E - E_g)^2 + E_p} \cdot \frac{AE_n B_r E}{(E^2 - E_g)^2 + B_r^2 E^2} \quad E > (E_g + E_t) \quad (2.22)$$

$$E_1 = (E_g + E_t)G(E_g + E_t)L(E_g + E_t) \quad (2.23)$$

donde  $(E_g + E_t)$  es la frontera entre la absorción del tipo Urbach y las dadas por el producto de  $G(E)$  (absorción del tipo Cody) y  $L(E)$  (absorción del tipo Lorentz);  $A$ ,  $E_n$ ,  $E_g$  y  $B_r$  denotan la amplitud, posición, energía de la banda prohibida y anchura a media altura (FWHM), respectivamente; y  $E_t$ ,  $E_p$  y  $E_u$  son parámetros que modifican la forma del borde de absorción.  $\epsilon_1$  se calcula usando la relaciones de Kramers-Kronig [20].

### 2.4.6. Equipo utilizado y condiciones de medida

Las medidas de elipsometría se realizaron mediante un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable VASE de la marca J.A. Woollam en el rango 0.7-5 eV. El elipsómetro combina un analizador rotatorio junto con un autorretardador. Para realizar las medidas se utilizó una fibra diseñada para obtener una buena señal en el ultravioleta, la cual presenta una fuerte absorción en el rango 0.93-1.17 eV (1350 - 1450 nm). Por ello, se evitó tomar datos entre esos puntos para evitar artefactos en la medida. Las condiciones de medida han variado de unas muestras a otras por lo que se especificarán en cada sección.



## 2.5. Espectroscopía micro-Raman confocal

La espectroscopía micro-Raman es una técnica fotónica de alta resolución no destructiva, que permite identificar materiales y compuestos orgánicos e inorgánicos sin modificar la muestra. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra, produciéndose una dispersión de la luz. Una pequeña parte de esta luz se dispersa inelásticamente sufriendo cambios en la frecuencia que son característicos de cada material e independientes de la luz incidente. La luz que se dispersa sin cambios en la frecuencia (dispersión elástica) se denomina dispersión Rayleigh y no aporta información sobre la muestra. La dispersión Raman (cambio en la frecuencia) proporciona información estructural de la muestra. De esta manera, estudiando la luz dispersada se pueden identificar los materiales a estudiar.

Los átomos enlazados químicamente para formar moléculas y/o redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos rotacionales y vibracionales. Estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas por la masa de las partículas que intervienen y por el comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponde un valor determinado de la energía molecular. La dispersión inelástica Raman puede ser de dos tipos: a) *Dispersión Raman Stokes*, si se produce una transferencia de energía desde el fotón a la molécula, de manera que el fotón dispersado posee menor número de onda que el incidente. En este caso, la molécula salta a un nivel de energía no permitido y se desexcita a un nivel de energía mayor al inicial; b) *Dispersión Raman Anti-Stokes*, en el que la molécula transfiere energía al fotón, de manera que el fotón dispersado posee mayor número de onda que el incidente. Esto se debe a que inicialmente la molécula se encontraba en un nivel energético mayor que el correspondiente al fundamental y tras el choque pasa al fundamental. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce. Los procesos Stokes y Anti-Stokes son simétricos.

### 2.5.1. Equipo utilizado y condiciones de medida

La caracterización mediante espectroscopía Raman confocal se realizó mediante un equipo Witec ALPHA 300 RA, que posee un láser de excitación de Nd:YAG de longitud de onda 532 nm, un objetivo de  $100\times$  con una apertura numérica  $AN=0.9$  y un espectrómetro de ultra alto rendimiento (red de difracción de 600 líneas/mm) con una CCD de  $1024\times 1024$  píxeles. La potencia del láser es regulable de manera que se ajuste a las características de cada material y así poder minimizar los efectos de calentamiento sobre las muestras. El tamaño del punto láser para este objetivo es de aproximadamente unos 700 nm. La resolución óptica del microscopio confocal está limitada a 360 nm en la dirección lateral y 500 nm en el eje vertical; mientras que la espectral, está en  $\approx 0.02\text{cm}^{-1}$ . Las muestras se montan sobre una plataforma piezoeléctrica que tiene una precisión de posición lateral de 4nm y 0.5mm en vertical. La mesa de escáner piezoeléctrica permite desplazamientos en tres dimensiones con pasos de 3nm. Esto permite realizar mapas Raman automatizados tomando espectros individuales para cada punto de la muestra a estudiar.

## 2.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La técnica de HRTEM (del inglés, High Resolution Transmission Electron Microscopy) permite caracterizar la estructura cristalina de materiales con resolución atómica. En esta técnica, un haz de electrones de alta energía (cientos de keV), emitido por un cañón en condiciones de alto vacío, incide sobre la muestra a analizar. Los electrones pueden ser dispersados, absorbidos o transmitidos a través de la muestra. El análisis de los electrones transmitidos permite extraer información estructural sobre el material bajo análisis. Ésta es una de las técnicas más utilizadas en cristalografía, permitiendo estudiar diferentes aspectos de la muestra inspeccionada como la morfología, presencia de defectos y/o estados de aglomeración.

### 2.6.1. Equipo utilizado y condiciones de medida

Se utilizó un microscopio Philips Tecnai 20F FEG operado a 200kV y equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX, del inglés “Energy-dispersive X-ray spectroscopy”). Al tener un módulo de barrido, puede trabajar en modo transmisión (TEM, del inglés “Transmission Electron Microscopy”) y en modo Barrido-Transmisión (STEM, del inglés “Scanning transmission electron microscope”). Está equipado con un detector de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF, del inglés “high-angle annular dark-field”) para hacer imágenes de contraste Z (el contraste de la imagen depende directamente del número atómico).

## 2.7. Magnetometría SQUID

Los dispositivos superconductores de interferencia cuántica o SQUID (del inglés, Superconducting Quantum Interference Devices) consisten en dos superconductores separados por finas capas aislantes, que forman dos uniones Josephson paralelas. El efecto Josephson es un efecto físico que se manifiesta por la aparición de una corriente eléctrica (transportada por pares de electrones, los llamados pares de Cooper) por efecto túnel entre dos superconductores separados. Los sistemas SQUID se pueden configurar como magnetómetros, capaces de detectar campos magnéticos extremadamente pequeños, del orden de  $10^{-14}$  T. Si en un dispositivo SQUID se mantiene una corriente constante de polarización, el voltaje medido oscila con los cambios de fase en las dos uniones, los cuales, dependen de la variación del flujo magnético. La medida de las oscilaciones, permite evaluar el cambio de flujo que se ha producido.

En esta tesis, la técnica de SQUID se ha usado para realizar medidas de ciclos de histéresis de materiales ferromagnéticos. Cuando a un material ferromagnético (por debajo de su temperatura de Curie), se le aplica un campo magnético creciente,  $B_{ap}$ , su imantación (momento dipolar magnético por unidad de volumen) crece desde 0 hasta la saturación  $M_s$ , ya que todos los dominios magnéticos están alineados. Así, se obtiene la curva de primera imantación. Posteriormente si  $B_{ap}$  se hace decrecer gradualmente hasta anularlo, la imantación no decrece del mismo modo, ya que la reorientación de los dominios no es completamente reversible, quedando una imantación remanente  $M_R$ : el material se

ha convertido en un imán permanente. Si invertimos  $B_{ap}$ , conseguiremos anular la imantación con un campo magnético coercitivo  $B_c$ . El resto del ciclo se consigue aumentando de nuevo el campo magnético aplicado. Este efecto de no reversibilidad se denomina ciclo de histéresis. El área incluida en la curva de histéresis es proporcional a la energía disipada en forma de calor en el proceso irreversible de imantación y desimantación. Si éste área es pequeña, las pérdidas de energía en cada ciclo será pequeña, y el material se denomina magnéticamente blando (campo coercitivo del orden de  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  T). Por el contrario, si el área encerrada es grande, las pérdidas de energía en cada ciclo serán altas y el material se denomina magnéticamente duro (campo coercitivo del orden de  $10^{-1}$ - $10$  T). En la figura 2.5 se representa un ciclo de histéresis completo así como dos ejemplos para una material blando y duro.

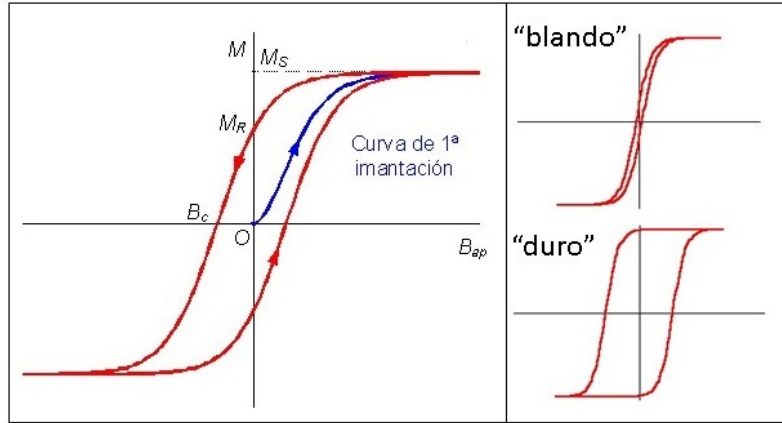


Figura 2.5: Ciclo de histéresis completo, así como dos ejemplos para un material blando ( $B_c \approx 10^{-4}$ - $10^{-7}$  T) y duro ( $B_c \approx 10^{-1}$ - $10$  T).

Los materiales magnéticos blandos, se caracterizan por su fácil imantación y desimantación. Esto permite su utilización en circuitos magnéticos para aplicaciones de corriente alterna: transformadores, generadores, motores, etc. y también en otras aplicaciones donde el material debe desmagnetizarse con facilidad, como relés, electroimanes, accionamiento de servoválvulas, etc. Por el contrario, un material magnético duro resulta difícil de desimantar (imán permanente), aún en presencia de campos  $H$  grandes de sentido contrario. Un imán permanente proporciona un campo magnético al exterior, al igual que una bobina por la que circula corriente. Gracias a ello, los materiales magnéticos duros se emplean en la construcción de motores eléctricos y generadores de corriente continua, así como para

pequeños imanes en aplicaciones electrónicas (auriculares, altavoces, timbres de teléfonos, cintas magnéticas, etc.).

### 2.7.1. Equipo utilizado y condiciones de medida

Las medidas de las curvas de magnetismo en función de la temperatura (2 - 300K) se realizaron con un magnetómetro SQUID comercial (Quantum Design, MPMS-XL5) aplicando hasta 5 T en el plano de la lámina delgada. Para caracterizar la magnetización en función de la temperatura,  $M(T)$ , se realizan tres tipos de medidas: 1) Primeramente, se enfría sin aplicar campo magnético hasta llegar a 2K para seguidamente realizar la medida desde 2K hasta 300K manteniendo un campo constante de 10 mT. A esta medida se le llama ZFC (del inglés, “zero field cooling”); 2) Seguidamente, se enfría la muestra manteniendo un campo constante de 5T hasta llegar a 2K, para seguidamente realizar la medida desde 2K hasta 300k manteniendo un campo constante de 10 mT. A esta medida se le llama FH (del inglés “field heating”); 3) Tras la medida de FH, se mide desde 300 hasta 2K manteniendo un campo constante de 10 mT. A esta medida se le llama FC (del inglés “field cooling”). En los ciclos de histéresis presentados en esta tesis, se ha suprimido la componente diamagnética proveniente del sustrato de Silicio.

## 2.8. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es la propiedad que poseen determinados cuerpos para emitir radiación luminosa (fotones) después de haber sido sometidos a una excitación óptica externa. Normalmente, para la excitación (estimulación) se usan láseres y/o lámparas. El proceso de excitación consiste en proporcionar energía a un electrón para que después la libere de forma radiativa. Normalmente, el fotón que absorbe el electrón es de mayor energía que el que emite, ya que existen procesos de pérdida de energía no radiativa a través de la interacción con fonones (calentamiento del material). Este proceso se conoce como “downconversion” (ejemplo: el electrón absorbe un fotón ultravioleta para emitir uno rojo). Por otro lado, también pueden existir procesos no lineales en los que el elemento puede absorber dos fotones de menor energía para luego emitir un fotón de mayor energía. A este proceso se le llama “upconversion” (ejemplo: el electrón absorbe dos fotones rojos

para emitir uno azul). Por otra parte, los niveles de energía de las tierras raras sufren un desdoblamiento debido a la ruptura de la degeneración por parte de la repulsión electrónica (interacción de Coulomb), el acoplamiento espín-órbita y el campo cristalino (efecto Stark), tal y como se observa en la figura 2.6 para el caso del europio en el estado de oxidación  $3+$ . Esto da lugar a las diferentes transiciones en las tierras raras y que proporcionan emisión a longitudes de onda discretas.

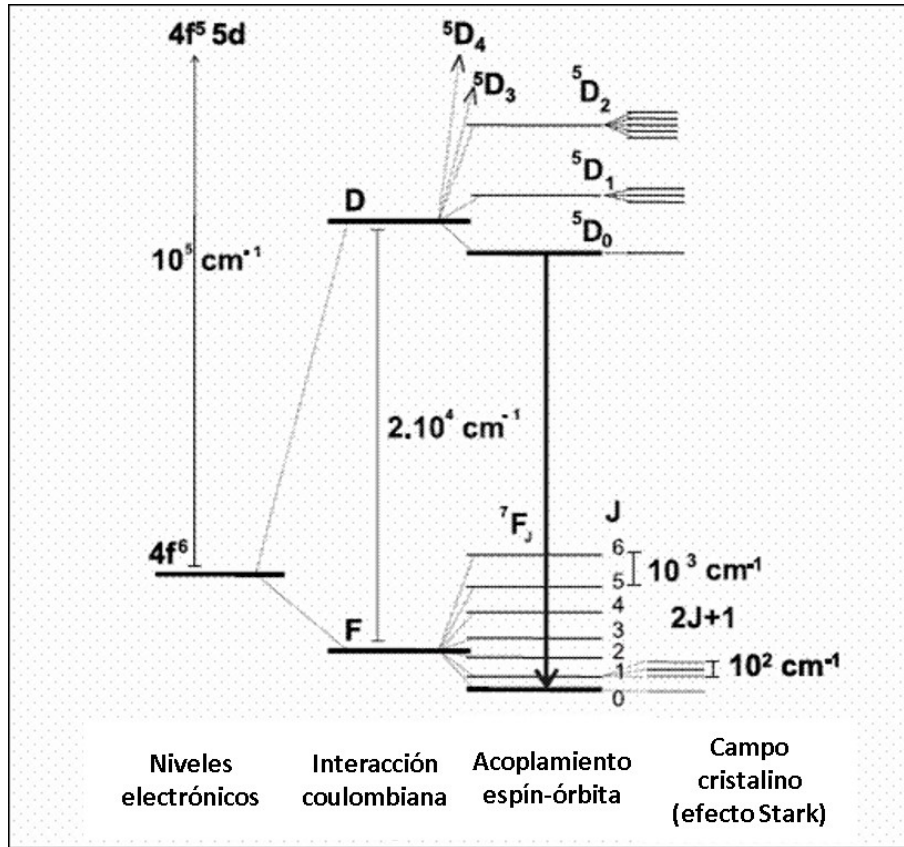


Figura 2.6: Representación esquemática de los niveles de energía del  $\text{Eu}^{3+}$  y sus desdoblamientos a causa de las diferentes interacciones (repulsión electrónica, acoplamiento espín-órbita y campo cristalino). Adaptado de [1].

En esta tesis nos centraremos en dos tipos de emisión, la emisión excitónica (en semiconductores), que será comentada más adelante en el capítulo 5, y la emisión de las tierras raras, en concreto, el europio. Para más detalles teóricos acerca del proceso de fotoluminiscencia se puede consultar la bibliografía [1].

### 2.8.1. Equipo utilizado y condiciones de medida

El sistema empleado para medir la fotoluminiscencia es un sistema no comercial y desarrollado por el grupo de investigación. El sistema se compone de dos láseres de excitación (uno de ultravioleta de 355 nm y otro de argón (476, 488, 496 y 514 nm)). Los láseres se enfocan con un ángulo de 45° sobre la muestra (sistema no confocal). La emisión se colima a través de un objetivo de microscopio, para luego volver a enfocarla sobre la rendija de un monocromador. Al monocromador se conecta un fotomultiplicador (rango de medida: 290 - 800 nm) y la señal del mismo se extrae a través de un amplificador del tipo "lock-in". El sistema permite realizar medidas tanto en el visible como en el infrarrojo, puesto que el monocromador tiene dos redes de difracción (una de 300 líneas para el infrarrojo y otra de 1200 líneas para el visible) y dispone de dos fotomultiplicadores, uno de visible de rango 290 - 800 nm y otro de 950 - 1700 nm. En la figura 2.7 se presenta una foto del sistema (vista superior) sobre la que se ha dibujado un esquema para representar una medida estándar de fotoluminiscencia.

### 2.8.2. Equipo de Micro-fotoluminiscencia

El sistema de fotoluminiscencia explicado en la sección anterior tiene el inconveniente de no ser confocal. Esto imposibilita poder observar la superficie de la muestra, puesto que el objetivo del microscopio se usa sólo para colimar la luz que emite la muestra. Además, otro de los inconvenientes es que el diámetro del haz láser es del orden de 1mm, (el área de excitación es de este orden), lo que imposibilita poder realizar medidas sobre estructuras o materiales más pequeños de 1mm. Tras la experiencia aprendida durante una estancia predoctoral en la Universidad Johannes Kepler (Austria) y para continuar la colaboración en el campo de los materiales 2D, el doctorando diseñó, configuró y puso a punto un nuevo sistema confocal de micro-fotoluminiscencia, que permitió la caracterización de monocapas y bicapas de WSe<sub>2</sub>. En concreto, el sistema desarrollado permite observar mediante una cámara, la superficie de la muestra a analizar. El diámetro del punto láser, así como la resolución espacial de la medidas en "x" e "y", es de 1  $\mu\text{m}$  cuando se usa un objetivo de 100X (Mitutoyo M Plan APO NIR). El sistema está diseñado para poder usar objetivos de diferentes aumentos, siempre que estén corregidos al infinito y trabajar con láseres en visible (desde el rango de 400-700 nm). La muestra se monta sobre unos microposicionadores

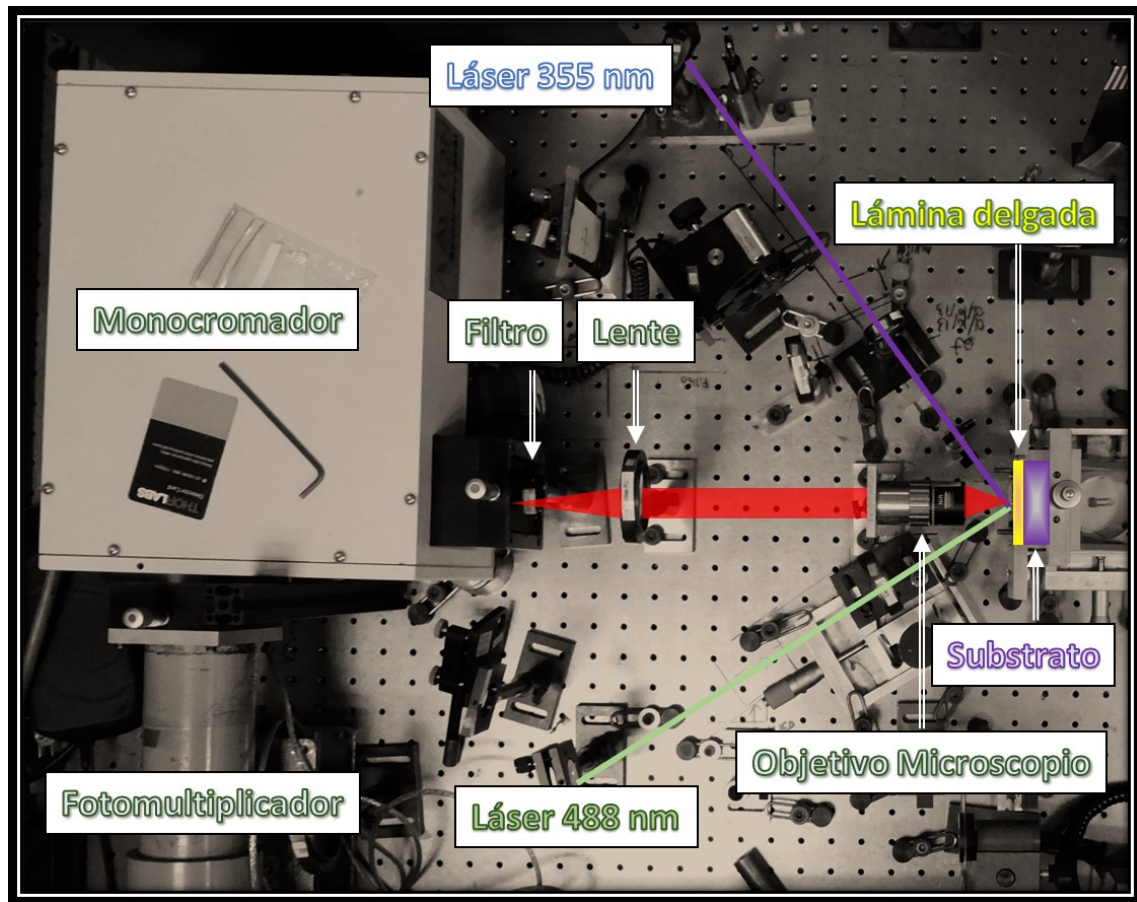


Figura 2.7: Fotografía del sistema de fotoluminiscencia (vista superior) sobre el que se ha dibujado un esquema para representar el experimento.

(controlados por software) que permiten desplazar la muestra en pasos de 200 nm en cualquiera de los tres ejes (x, y, z). En la figura 2.8 se puede observar una fotografía del sistema experimental (vista superior) donde se ha dibujado un esquema para representar un experimento de micro-fotoluminiscencia.

Mediante un espejo abatible, la imagen de la muestra cuando se ilumina con luz blanca, puede ser desviada hacia una cámara CCD, junto con el haz láser reflejado en la superficie de la muestra. Esto permite posicionar el punto de excitación/medida con una resolución lateral de 1  $\mu\text{m}$ . Para realizar una medida espectroscópica, se baja el espejo abatible y se apaga la fuente de iluminación (luz blanca). Se regula la potencia del láser de excitación y la señal emitida por la muestra (fotoluminiscencia) se colecta y enfoca sobre una fibra; la señal se guía por la fibra hasta el espectrógrafo y finalmente a la CCD. El



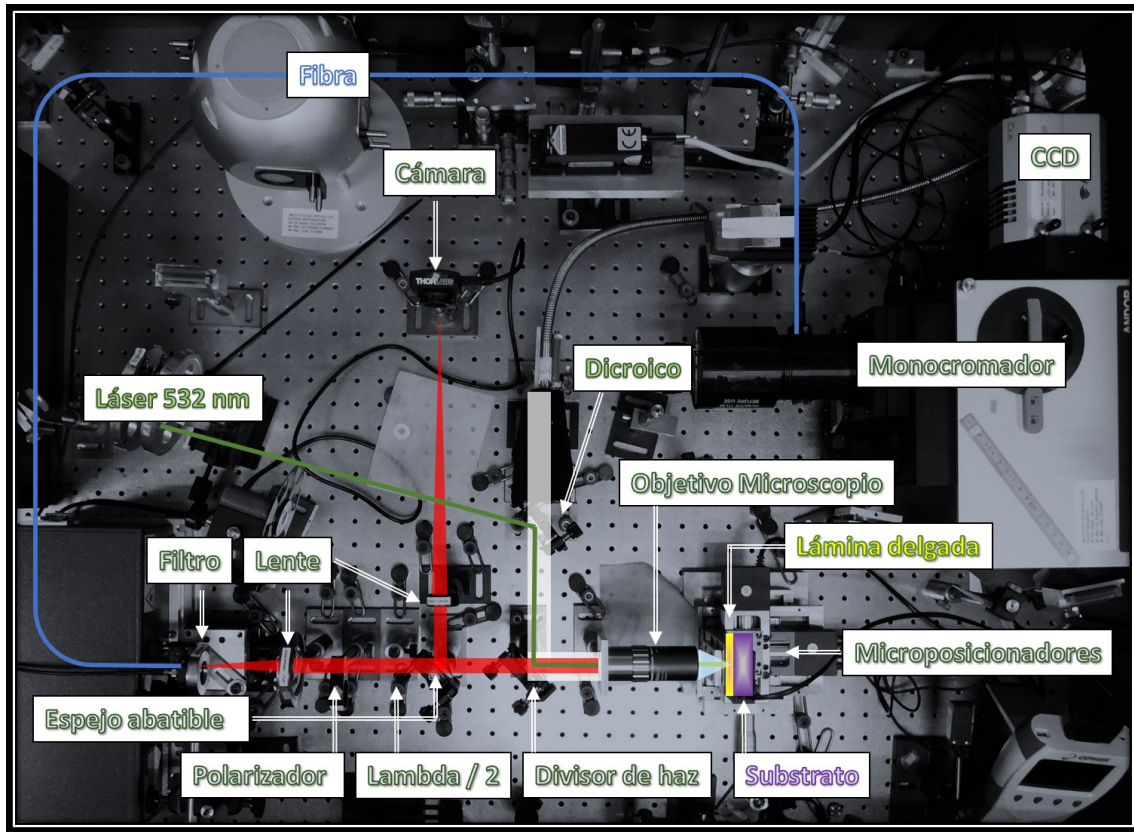


Figura 2.8: Fotografía del sistema de micro-fotoluminiscencia (vista superior) sobre el que se ha dibujado un esquema para representar el experimento.

sistema es capaz de medir tanto en el visible como en el infrarrojo sin más que cambiar la fibra y la red de difracción del espectrógrafo.

## 2.9. Preparación de cristales bidimensionales de $WSe_2$

Las muestras con cristales 2D de  $WSe_2$  (estructura de monocapa representada en la figura 2.9 c)) se preparan mediante la técnica de exfoliación mecánica. Si bien es cierto que en los últimos años han evolucionado los métodos para depositar materiales 2D [24], a día de hoy, la calidad de los cristales obtenidos mediante la técnica de exfoliación mecánica es aún superior, en términos de conductividad electrónica y emisión óptica.

Para la exfoliación del material 2D,  $WSe_2$  en este caso, se partió de un cristal comercial estratificado en la dirección (001) de  $WSe_2$  (2D semiconductors, Inc.). El proceso de

exfoliación se realiza sobre sustratos comerciales de silicio, que tienen una capa de óxido de silicio  $SiO_2$  de 280 nm de espesor. Esta capa de  $SiO_2$  posee muy baja rugosidad superficial, con un valor pico-pico de  $\approx 1$  nm. Los sustratos se limpian mediante tratamiento con acetona, 2-propanol y agua desionizada (10 minutos cada uno). Una vez que los sustratos han sido limpiados, se procede a la fabricación de una máscara con fotoresina mediante litografía óptica para, posteriormente, depositar en una evaporadora una capa de de Cr/Au de 10nm/40nm de espesor. A continuación, se elimina la fotoresina mediante tratamiento con acetona, resultando, finalmente, una distribución de marcadores de Cr/Au, replicando el patrón utilizado en la máscara óptica utilizada.

En la figura 2.9 a) se puede observar un sustrato donde se han depositado marcadores y posteriormente, transferido materiales 2D. Por otro lado, en la figura 2.9 b) se observa un cristal transferido de  $WSe_2$  (estructura de monocapa representada en la figura 2.9 c)) con sus diferentes zonas, monocapa (1C), bicapa (2C), tricapa (3C) y tetracapa (4C).

Posteriormente, se procede nuevamente a limpiar los sustratos mediante acetona, 2-propanol y agua desionizada (5 minutos cada uno) más un tratamiento final en plasma de oxígeno (sistema comercial de 200 W) de 10 minutos, con el fin de eliminar residuos y mejorar la adherencia del material 2D al sustrato [25]. Para obtener las monocapas/bicapas, el procedimiento general consiste en ir dividiendo un cristal masivo tipo vdW, utilizando una cinta adhesiva (figura 2.10 a)). Seguidamente, la cinta adhesiva, conteniendo múltiples cristales 2D de diferentes espesores, se pone en contacto con los sustratos y se presiona ligeramente (figura 2.10 b)). A continuación, se levanta muy lentamente la cinta (figura 2.10 c)). En general, no hay leyes escritas sobre el procedimiento de la exfoliación mecánica y al final se requiere un cierto nivel de maestría, aunque sí que hay directrices para conseguir mejores resultados [26].

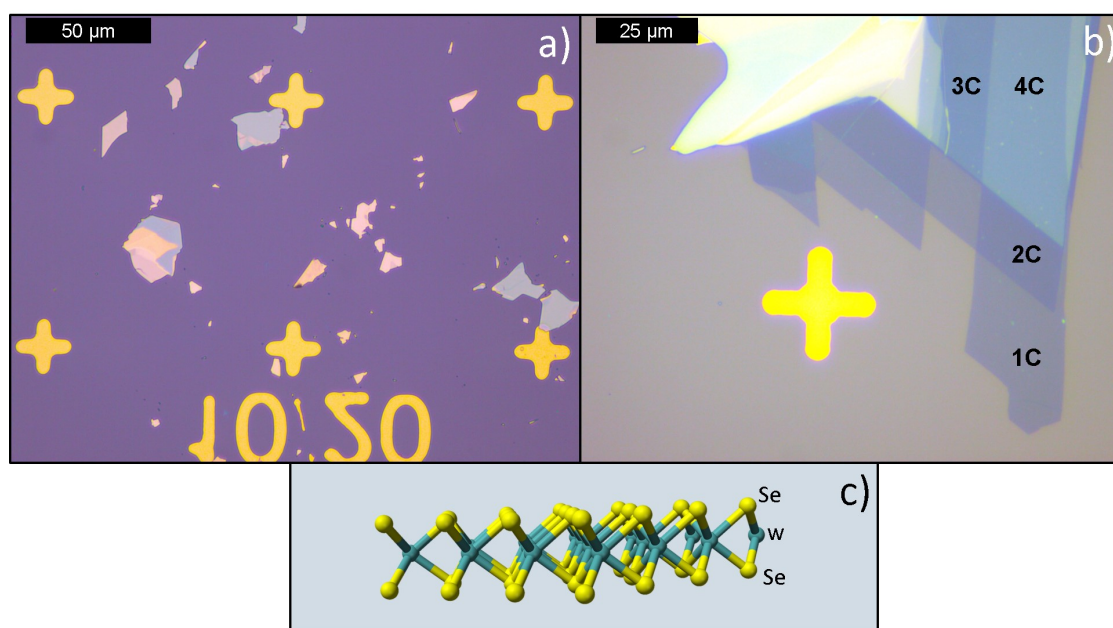


Figura 2.9: Imagen de microscopio de a) un sustrato con marcadores de Au preparados por litografía óptica y depósito de Cr/Au (números y cruces en amarillo) donde se han transferido cristales 2D, b) Cristal transferido de  $\text{WSe}_2$  con sus diferentes zonas, monocapa (1C), bicapa (2C), tricapa (3C) y tetracapa (4C). c) Estructura de una monocapa de  $\text{WSe}_2$ . En amarillo se representan los átomos de Selenio (Se) y en verde los de Tungsteno (W)

## 2.10. Depósito de capas atómicas (ALD)

El depósito de capas atómicas o ALD (del inglés, Atomic Layer Deposition) es una técnica química de deposición de láminas delgadas de óxidos con un control de su espesor en el rango de la monocapa. En particular, la técnica ALD es considerada una subclase de las técnicas de deposición química de vapor o CVD (de sus siglas en inglés Chemical Vapour Deposition). Para realizar los depósitos mediante la técnica de ALD se usan dos compuestos químicos en fase gaseosa, típicamente llamados precursores, los cuales se introducen en la cámara de crecimiento secuencialmente. Los precursores se disocian al entrar en contacto con la muestra, que se encuentra a una temperatura dada, para reaccionar entre ellos dando lugar a la formación de una lámina delgada, cuyo espesor se controla mediante el número de pulsos de cada uno de los precursores. Las condiciones de depósito (temperatura del sustrato y relación de flujo de los precursores) se pueden optimizar para conseguir el

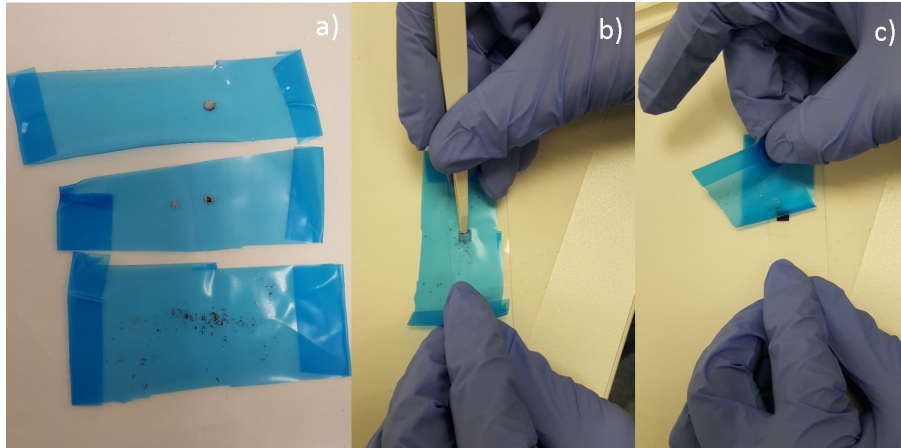


Figura 2.10: *Procedimiento general de exfoliación mecánica para la obtención de cristales 2D. a) Dividir el cristal 2D masivo entre dos tiras de cinta adhesiva unas 6 o 7 veces. b) La cinta se pone en contacto con el sustrato. c) La cinta se levanta muy lentamente dejando eventualmente una distribución de cristales 2D de diferentes espesores sobre el sustrato.*

crecimiento de un óxido estequiométrico.

El ALD es considerado uno de los procesos fundamentales en la fabricación de dispositivos semiconductores, así como en la síntesis de nanomateriales [27]. Esta técnica se utilizó para depositar  $Al_2O_3$  sobre materiales 2D con la finalidad de encapsularlos. Antes de realizar el depósito, las muestras se mantienen en condiciones de vacío (a una presión base de  $7 \cdot 10^{-2} mbar$  bajo un flujo de  $N_2$  de  $5 sccm$  y a  $473K$  de temperatura durante 30 minutos. Este procedimiento previo se realiza con el fin de eliminar posibles contaminantes de la superficie. El depósito de alúmina se realiza a  $473K$  y con un flujo de  $20 sccm$  alternando los precursores trimetilaluminio ( $TMA$ ) durante 0.8s y agua ( $H_2O$ ) durante un 1s (a esto se le denomina 1 ciclo), con un tiempo de espera entre ambos de 8s. El espesor de la capa de  $Al_2O_3$  se controla variando el número de ciclos.

### 2.11. Microscopio de fuerzas atómicas

El microscopio de fuerzas atómicas AFM (del inglés, Atomic Force Microscope) se engloba dentro de la familia de los microscopios de barrido con punta (Scanning Probe Microscopes, SPMs), que superan la resolución de los microscopios ópticos y evitan los

efectos destructivos de otros métodos de alta resolución basados en haces de electrones. El AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de nanonewton y se utiliza para estudiar propiedades de la superficie de los materiales desde el nivel atómico hasta el rango de las micras. El microscopio AFM consiste en una sonda, que es una punta afilada de sólo unas micras de largo y frecuentemente con un diámetro menor de 100 Å. La punta se localiza en el extremo de un voladizo (“cantilever” en inglés) de entre 100 y 200  $\mu\text{m}$  de longitud. Las fuerzas entre la punta y la superficie causan la deformación elástica del cantilever, y esta deflexión es medida por un detector cuando la punta barre la muestra. La medida de las deflexiones del cantilever permite generar mediante un ordenador un mapa de la topografía de la superficie.

Existen diferentes tipos de fuerzas entre la punta y la muestra dependiendo de la distancia entre estas, sin embargo, las más comúnmente utilizadas son las fuerzas de Van der Waals. Existen tres modos de trabajo: a) modo contacto, donde la punta se mantiene a unos pocos Å de la superficie y la fuerza entre el cantilever y la muestra es repulsiva, b) el modo de no contacto, donde la punta se mantiene en el orden de decenas a centenas de Å de la superficie y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es atractiva y c) contacto intermitente o “tapping”, intermedio entre los dos anteriores.

### **2.11.1. Equipo utilizado y condiciones de medida**

En este trabajo de tesis se ha utilizado un microscopio AFM modelo Agilent 5600 con la modalidad conductora (PtSi-FM, Nanoandmore). El sistema se utilizó en el modo “tapping” y con puntas de silicio de una frecuencia de resonancia de alrededor de 300 KHz. El análisis posterior se realizó mediante el procesamiento de datos con el software WSxM.

## **2.12. Litografía óptica**

La litografía óptica fue la primera técnica establecida para la microestructuración de dispositivos y hoy en día sigue siendo ampliamente utilizada debido a su simplicidad en comparación con otras técnicas más complejas, como la litografía por haz de electrones EBL (del inglés, Electron Beam Lithography). Otra de sus ventajas es que la litografía óptica puede realizarse en condiciones ambientales, aunque normalmente, se trabaje dentro de

sala blanca. Por otro lado, al tratarse de una tecnología óptica, la resolución está limitada por el límite de difracción de la longitud de onda utilizada. El EBL sin embargo, alcanza una resolución mucho más alta al trabajar con electrones. El procedimiento normal para llevar a cabo la litografía óptica es el siguiente: 1) Se recubren las muestras con una capa de fotorresina; 2) Las muestras se introducen en el equipo de litografiado, el cual dispone de un microscopio para alinear la máscara (patrón que queremos transferir a la muestra) con la muestra; 3) Cuando el sistema máscara-muestra está alineado, se procede a iluminar con luz ultravioleta (UV). La máscara consiste en una placa de cuarzo que está estampada con un revestimiento de cromo formando un patrón, de manera que la radiación UV sólo puede atravesar las zonas de cuarzo. Gracias a la irradiación de la luz ultravioleta se modifica la estructura química de la fotorresina, volviéndose sensible a una solución química específica llamada revelador. El tipo de revelador que se debe utilizar depende de la fotorresina utilizada. Existen dos tipos diferentes de fotorresina, positiva y negativa. Con la fotorresina positiva se eliminan las zonas irradiadas con UV, mientras que una fotorresina negativa conserva las zonas irradiadas, eliminando el resto. Una vez que el patrón de la máscara ha sido transferido a la muestra, dependiendo de la aplicación final, se procedería a depositar metales (para definir contactos, por ejemplo) o procesos de ataque físico/químico (en caso de utilizar el grabado obtenido como máscara). Finalizados esos procedimientos, los restos de fotorresina se eliminan con acetona.

### 2.13. Deposición física de vapor mediante haz de electrones y evaporación térmica

La evaporación de vapor es una técnica de depósito ampliamente usada en procesamiento de dispositivos para depositar láminas delgadas metálicas. La idea básica consiste en calentar un material contenido en un crisol de cerámica hasta un punto donde la presión de vapor es lo suficientemente alta, de tal manera que, una cantidad considerable del material se vaporiza. El material evaporado impacta en la superficie de un sustrato que se coloca enfrente al crisol. La evaporación del material puede realizarse mediante calentamiento térmico o asistido por haz de electrones. Mediante el ajuste de la temperatura se puede controlar la presión de vapor, y en consecuencia, la tasa de depósito. El sistema necesita trabajar en condiciones de alto vacío dentro de la cámara para que ninguna otra partícula

pueda interferir en el proceso de depósito y para evitar una posible contaminación.

### **2.13.1. Equipo utilizado y condiciones de medida**

En esta tesis se ha utilizado una cámara de evaporación Balzers BAK 600 para la metalización de los marcadores de Cr/Au (cromo/oro) sobre los sustratos utilizados para la exfoliación mecánica de los materiales 2D. La estructura Cr/Au es necesaria ya que la adhesión de Au es pobre. El Cr actúa como una capa de adhesión entre el sustrato y el Au. La presión de crecimiento utilizada fue de  $10^{-6}$  mbar. El cañón de electrones se utiliza para la evaporación de Cr mientras que el Au se evapora térmicamente. Las muestras se colocan en la cámara mirando hacia abajo donde se encuentran los materiales para el depósito y el proceso de depósito se automatiza mediante un controlador digital.





## Parte I

# Óxidos de Europio

## Capítulo 3

# Sintonizado de la emisión $\text{Eu}^{3+}$ en nanoláminas de sesquióxido de europio a través de la modificación del campo cristalino

### 3.1. Introducción

El óxido de europio es un material ampliamente conocido y utilizado. Es un material dieléctrico que puede cristalizar en tres fases: cúbica, monoclinica y hexagonal. La formación de las dos últimas, se producen a alta temperatura (monoclinica  $>1100^\circ \text{ C}$ , hexagonal  $>2040^\circ \text{ C}$ ). Debido a su alta pureza monocromática, el óxido de europio se usa comercialmente como fósforo rojo en  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Además, se pueden encontrar ejemplos de compuestos de europio en numerosas aplicaciones en distintos campos, por ejemplo: aplicaciones fotónicas [28–30], como transistores de capa fina de silicio policristalino de baja temperatura en dispositivos de alto rendimiento [31], memorias de acceso aleatorio (RAM, del inglés “Random Access Memory”) [31], en dispositivos de almacenamiento óptico [32], en diodos emisores de luz nanocristalinos (LED’s) [33,34], emisores rojos en pantalla fluorescentes [35] y recubrimientos fotoactivos [32]. El óxido de europio es, además, un óxido metálico no tóxico [36], que presenta aplicaciones muy interesantes en el campo de la bio-

medicina [37–41]. Sin embargo, sus aplicaciones han estado generalizadas a su uso como nanopartículas o nanocristales en la fase cúbica (fase de baja temperatura). Esto limita sus posibilidades impidiendo, por ejemplo, usar los efectos del campo cristalino que alteran la estructura de bandas de energía del material debido al efecto “Stark”. El uso y control de este efecto permitiría modificar las propiedades emisoras del óxido de europio a través del uso en sus fases cristalinas de alta temperatura. Es muy interesante por tanto, desarrollar métodos para favorecer la formación de las fases de alta temperatura del óxido de europio (monoclínica y hexagonal), a baja temperatura, que permitan ampliar su funcionalización e integración en nuevas aplicaciones o en las ya existentes.

### 3.2. Preparación de las nanoláminas y descripción de los experimentos

Las nanoláminas fueron crecidas empleando el sistema experimental de PLD descrito en la sección experimental. En este caso, se procedió a realizar el depósito en una configuración fuera del eje, y se rotó el substrato para obtener un depósito más homogéneo. Las condiciones de crecimiento son las siguientes: energía =  $(3,5 \pm 0,2)[J/cm^2]$ ; frecuencia de repetición [Hz] = 10 Hz; presión base =  $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  mbar; temperatura = 294 K. Para la calibración de las velocidades de crecimiento se procedió a depositar por separado láminas de referencia, tanto de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  como de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizando las mismas condiciones.

Se diseñaron tres tipos de estructuras tal y como se indica en el esquema de la figura 3.1. Los subíndices de la nomenclatura indican si la estructura tiene capa protectora inferior y/o superior, esto es, a la estructura de referencia, Eu00, se le asignan dos ceros ya que no posee ni capa superior ni inferior de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y por tanto la capa ópticamente activa de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  se encuentra depositada directamente sobre el substrato de Silicio y expuesta al aire por la parte superior. De la misma forma, Eu11 posee tanto una capa protectora superior de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como inferior. Por último, Eu01 sólo posee la capa protectora superior. Los espesores de las capas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , así como los de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se fijaron en 200 nm y 25 nm, respectivamente, tras las medidas previas de calibración. La función de la capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es doble. Por un lado, previene reacciones químicas y/o procesos de interdifusión que puedan ocurrir tanto por la exposición atmosférica, como por el contacto con el substrato de

silicio. Por otro lado, el depósito de las capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene influencia sobre la formación de la fase cristalina al realizar los experimentos de calentamiento, tal y como se verá más adelante. Además, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositado mediante PLD es un óxido denso que no muestra señales de cristalización hasta temperaturas por encima de  $900^\circ\text{C}$ , es decir, es química y estructuralmente muy estable hasta altas temperaturas y ópticamente transparente en el rango visible, por lo que es adecuado para aplicaciones ópticas en nanoláminas [42, 43]. Los tratamientos de recocido se realizaron en un horno comercial convencional en aire. La rampa de calentamiento se fijó en  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y las muestras se mantuvieron durante 1h a la temperatura final. Primeramente, se calentaron a  $300^\circ\text{C}$  para activar la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  (1 hora) y posteriormente se aumentó la temperatura hasta  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$ , en diferentes ciclos.



Figura 3.1: Estructura de las nanoláminas depositadas en cada una de las muestras.

### 3.3. Caracterización composicional por XPS

Para obtener información acerca del estado de oxidación y la composición química de las nanoláminas se usó espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Para calibrar la energía se usó la señal del fotoelectrón C 1s a  $284.6\text{ eV}$ , que se encuentra de manera natural en la superficie de las muestras cuando éstas se exponen al ambiente, después del calentamiento, junto a grupos hidroxilo  $\text{OH}^{-1}$ . La composición de las nanoláminas depositadas se determinó mediante estadística de espectros de las regiones de interés (Eu3d, O1s y C1s). La muestra elegida para analizar fue la Eu00 por poseer únicamente una película de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  depositada sobre Si y no tener capa protectora superior de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las medidas se realizaron en profundidad sobre la muestra sin tratamiento térmico tras un proceso de bombardeo iónico de Ar a baja energía (1 keV). Este procedimiento no sólo consiguió eliminar la contaminación (carbono y agua adsorbida), sino que además permitió aumentar la señal de la película del óxido de europio, puesto que estaba atenuada por los contaminantes. Este efecto se debe principalmente a la sensibilidad superficial de la técnica de XPS, ya que su profundidad de sondeo se limita a una región de pocos nanómetros de espesor. Para determinar los estados de oxidación presentes en la película de óxido de europio se procedió a tomar los espectros de alta resolución de los niveles nucleares  $\text{Eu}3d$  y  $\text{Eu}4d$ . En la figura 3.2 se muestra el espectro de XPS para las energías desde 1180 eV hasta 1125 eV y que corresponde con la zona de fotoemisión del  $\text{Eu}3d$ . Una vez eliminadas las componentes satélite provenientes de la fuente de rayos X y el ruido de fondo de tipo Shirley y tras la deconvolución de la señal, se observa cómo el espectro está dominado por la emisión de dos picos pronunciados y centrados en 1134.8 eV y 1165.2 eV. Estas contribuciones, correspondientes a los niveles nucleares  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , son atribuidas a las componentes debidas al acoplamiento espín-órbita del óxido de europio en el estado  $3+$  [44–47].

Además de los picos principales anteriormente mencionados, si nos fijamos de nuevo en la figura 3.2, se observan también dos pequeñas contribuciones situadas a energías de enlace más bajas con respecto a las de  $\text{Eu}^{3+}$  y centradas en 1124.95 eV y 1154.14 eV. Estas contribuciones se atribuyen al estado de oxidación  $2+$  del óxido de europio [47, 48]. Este resultado se confirma también gracias a las medidas de XPS correspondientes a la banda de valencia (no se muestran), donde además de la emisión ancha situada desde 5 hasta 13 eV (correspondiente a los niveles  $\text{Eu}^{3+} 4f$  (estructura multiplete) y al nivel  $\text{O}2p$ ), se encuentra una pequeña contribución situada en la energía de enlace de 2 eV y que es característica del  $\text{Eu}^{2+}$  [47, 49]. Estos resultados, permiten concluir que las láminas de óxido de europio están compuestas en su mayoría por  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  con una presencia menor de  $\text{EuO}$ . El origen de la formación del  $\text{EuO}$  será discutido y analizado con detalle en el siguiente capítulo.

### 3.4. Caracterización óptica

Una vez que se caracterizó el estado químico de las películas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  se procedió al estudio de su respuesta óptica mediante elipsometría espectroscópica. Las muestras se

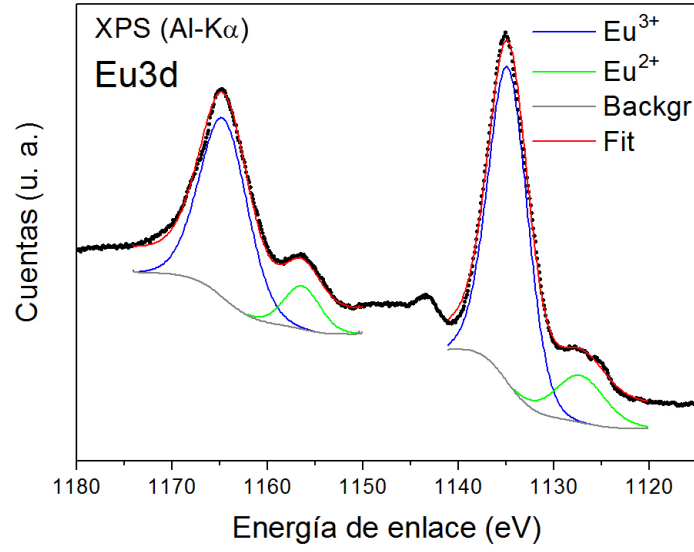


Figura 3.2: Espectro de XPS del nivel nuclear  $\text{Eu}3d$  de la nanolámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  de la muestra  $\text{Eu}00$ . Los puntos negros representan la medida experimental y la línea roja el ajuste. Se muestran también las componentes deconvolucionadas correspondientes al  $\text{Eu}^{3+}$  (azul),  $\text{Eu}^{2+}$  (verde) y ruido de fondo (gris).

midieron con autoretardador en el rango 0.7 - 4 eV y a tres ángulos de incidencia,  $60^\circ$ ,  $65^\circ$  y  $70^\circ$ . En la figura 3.3 se representan los valores experimentales de  $\Psi$  y  $\Delta$  para las tres configuraciones descritas en la figura 3.1, junto con los ajustes según los modelos para cada caso.

El  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en el visible así como en el infrarrojo cercano, se ajusta bien por un modelo de Cauchy combinado con una absorción del tipo Urbach [19]. Para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se usó un modelo de referencia (basado en Cody-Lorentz) donde el único parámetro a ajustar es el espesor (para más detalles sobre los modelos, revisar la sección experimental). El procedimiento que se realizó para ajustar los datos experimentales fue el siguiente: 1) De la muestra  $\text{Eu}00$  se obtuvieron los parámetros para el modelo de Cauchy para ajustar la lámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 2) Con estos valores se procedió a ajustar tanto el espesor de la capa de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , como el de la capa superior de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la muestra  $\text{Eu}01$ ; 3) De igual forma se procedió con  $\text{Eu}11$  para las tres capas; 4) El modelo de Cauchy para todas las muestras fue reajustado partiendo de los valores preliminares obtenidos en los pasos

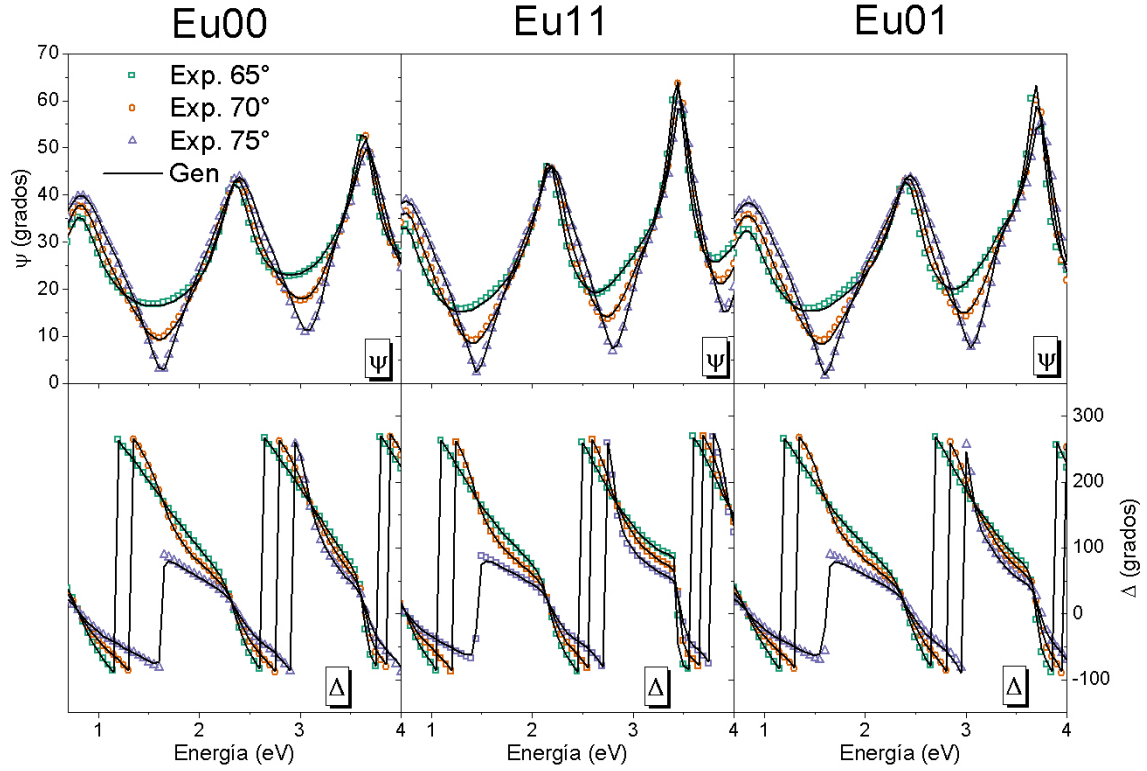


Figura 3.3: Medidas experimentales de elipsometría  $\Psi$  y  $\Delta$  (puntos) para las muestras Eu00, Eu11 y Eu01. Las líneas negras representan los ajustes obtenidos.

anteriores, obteniéndose así las constantes ópticas para las películas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en cada uno de los casos. Los ajustes, junto con las medidas experimentales, se muestran en la figura 3.3. Como se puede observar, los ajustes son buenos si se tiene en cuenta que se obtiene un error cuadrático medio de  $ECM \approx 8$ . Aún así, se puede observar una ligera y sutil desviación (figura 3.3) en los valores de  $\Psi$  que se aprecian más claramente en los mínimos de la medida a  $65^\circ$ . Esta pequeña diferencia se atribuye a que las nanoláminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  pueden presentar una pequeña componente de europio en el estado  $2+$  ( $\text{EuO}$ ), tal y como se vio en la caracterización química por XPS de la sección anterior. Para el caso que nos ocupa, los ajustes presentan un error bajo, puesto que la absorción Urbach corrige en parte esta pequeña contribución del  $\text{EuO}$  desplazando el borde de absorción a longitudes de onda mayores. Tras estos resultados, cabe destacar la sensibilidad de las medidas de elipsometría a los cambios de estado químico del material, tal y como será expuesto en el capítulo 4. A partir de los ajustes a las medidas de elipsometría, se obtienen unos valores

para los espesores de  $200 \pm 20$  nm para las láminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y de  $25 \pm 5$  nm para las capas protectoras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En la figura 3.4 se representan los índices de refracción y los coeficientes de absorción de las nanoláminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para las diferentes muestras, obtenidos tras los ajustes. Como se puede observar para todas las configuraciones, las láminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  presentan una alta transparencia que se acentúa a partir de 500 nm (y hasta el infrarojo cercano) donde el coeficiente de extinción ( $k$ )  $\leq 0.01$ . Observando con detalle la zona de 400-500 nm, se ve cómo  $k$  aumenta a medida que disminuimos la longitud de onda (aumentamos la energía) debido a la proximidad del borde de absorción del material en el UV cercano. Aún así, podemos concluir un valor de  $k \leq 0.035$  para todo el rango visible e infrarojo cercano (400 - 1500 nm) y que no se aprecian diferencias significativas entre la absorción de las nanoláminas de las diferentes muestras, ya que, típicamente, el error experimental para  $k$  es del orden de 0.01, del orden de las diferencias entre las absorciones de las diferentes nanoláminas (figura 3.4).

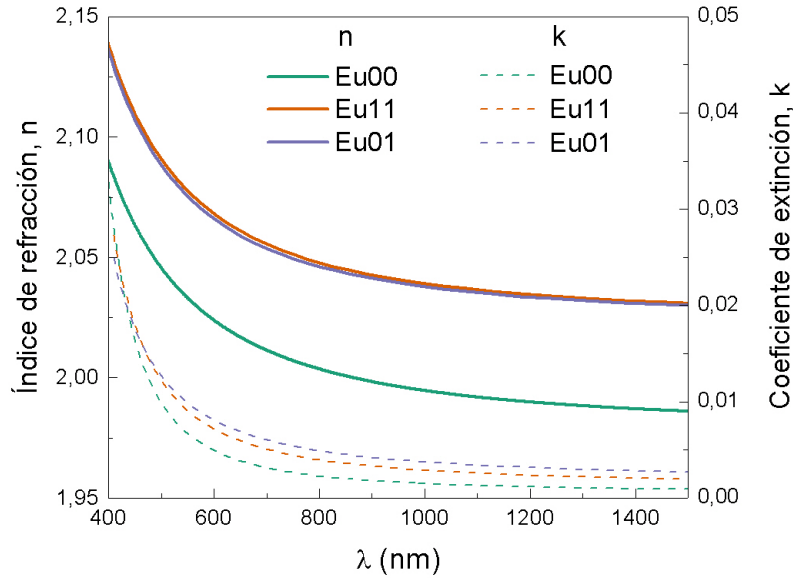


Figura 3.4: Constantes ópticas ( $n$  y  $k$ ) de la nanolámina  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  de las muestras (configuraciones) Eu00, Eu11 y Eu01, obtenidas tras los ajustes por el modelo de Cauchy. Las líneas continuas representan los índices de refracción ( $n$ ) y las de rayas los coeficientes de absorción ( $k$ ).

Encontramos un comportamiento parecido cuando nos fijamos en el índice de re-



fracción, aunque, en este caso sí se aprecian diferencias claras en su comportamiento. Si nos fijamos en la figura 3.4, encontramos valores de  $2.02 \pm 0.01$  para las láminas con la configuración Eu00 y de  $2.06 \pm 0.01$  para las Eu11 y Eu01 (a 600 nm). Estos valores son bastante altos en comparación con los valores de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que tiene un índice de refracción de  $1.66 \pm 0.01$  para las láminas protectoras depositadas en este estudio. Este elevado contraste de índice nos permite obtener interferencias de gran magnitud en las medidas de elipsometría (figura 3.3) y poder así calcular con bastante precisión las constantes ópticas de la lámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , así como los espesores de las capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Teniendo en cuenta que el error experimental para el índice de refracción ( $n$ ) es también de 0.01, tenemos que considerar como significativas las diferencias en los valores del índice de refracción de la configuración Eu00 (2.02), con respecto a las configuraciones Eu11 y Eu01 (2.06). Esta diferencia se atribuye a una menor densidad óptica de material, que, en general, se asocia también con una menor densidad (masa/volumen) del material [50,51].

### **3.5. Caracterización estructural y cristalina**

La caracterización estructural e identificación de fases cristalinas de las muestras se realizó mediante el análisis de difracción por rayos X (XRD). Las muestras se caracterizaron antes y después de los tratamientos térmicos a las temperaturas de 500 °C y 850 °C. Para las muestras sin recocer, los espectros de rayos X (no se muestran) no mostraron ningún pico o señal de fases cristalinas para las láminas crecidas. Podemos concluir por tanto, que las nanoláminas sin recocer son amorfas. Por otro lado, en la figura 3.5 se representan los espectros de XRD obtenidos para cada una de las muestras después de realizar los recocidos a las temperaturas de 500 °C (figura 3.5 a)) y 850 °C (figura 3.5 b)). En todas las medidas se observa el pico del Si centrado en 33° correspondiente a la orientación (211) y que proviene del sustrato. Además, no se observan picos correspondientes a orientaciones cristalinas del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo que demuestra que su estructura ha permanecido amorfa tras los tratamientos térmicos. Este resultado está de acuerdo con otros trabajos [52]. Por tanto, los picos restantes se deben únicamente a la cristalización de la película de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Más concretamente, si nos fijamos en las muestras recocidas a la temperatura de 500 °C (figura 3.5 a)), se pueden ver dos picos para la muestra Eu00, marcados con cuadrados negros, uno a 28.50° y el otro en torno a 33.15°, muy cerca del pico del sustrato de Si. Estos

picos corresponden a la fase cúbica del sesquióxido de europio,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (JCP-00-034-0392). Por otro lado, en la muestra con la configuración Eu11, además de los picos de la fase cúbica, aparecen también dos pequeñas contribuciones en la región  $31-32^\circ$ , los cuales corresponden con planos de la fase monoclinica del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (JCP-00-034-0072). Finalmente, la configuración Eu01 muestra únicamente los picos correspondientes a la fase monoclinica, los dos más intensos en las orientaciones (003) y (310) y otros dos casi imperceptibles en (401) y ( $\bar{4}01$ ).

Resumiendo, después de los tratamientos a  $500^\circ\text{C}$ , la configuración Eu00 sólo cristaliza en fase cúbica, para la Eu11 se observa que las dos fases cristalinas coexisten y la Eu01 sólo cristaliza en fase monoclinica. A la vista de los resultados, podemos concluir que la configuración de las capas protectoras de alúmina influye determinantemente en la estructura cristalina de la nanolámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  después de los tratamientos térmicos. Por otro lado, si revisamos la literatura, vemos que para obtener la fase monoclinica en cerámicas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , son necesarias temperaturas de recocido de unos  $1100^\circ\text{C}$  [14]. Estos resultados demuestran que, mediante el depósito de una capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede inducir la formación de una fase monoclinica pura (recocido  $>1100^\circ\text{C}$ ) a baja temperatura (recocido  $= 500^\circ\text{C}$ ) en láminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Por último, hay que decir que, debido a la no sensibilidad de la técnica de XRD a las fases amorfas, no podemos cuantificar la cantidad exacta de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  que se encuentra en fase cristalina y qué proporción del material sigue en el estado amorfo. En la literatura, no existe suficiente información sobre la temperatura de cristalización del óxido de europio en nanoláminas, por lo que no está claramente establecida. En láminas mesoporosas (lámina sólida con poros de tamaño menores que  $2\text{ nm}$ ) de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , se ha demostrado que la cristalización puede ocurrir a temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  [53]. Sin embargo, la temperatura de cristalización puede depender del método de depósito, de las condiciones de calentamiento, del tipo de sustrato, de las dimensiones de la lámina, etc, y podría, por tanto, ocurrir a temperaturas más bajas.

En la figura 3.5 b) se representan los espectros de XRD obtenidos después del recocido a  $850^\circ\text{C}$ . Para esta temperatura, se observa cómo la configuración Eu00 todavía muestra los picos característicos de la fase cúbica, y sin embargo, se ve cómo en la región  $31-32^\circ$ , comienzan a aparecer picos correspondientes a la fase monoclinica. La configuración Eu11

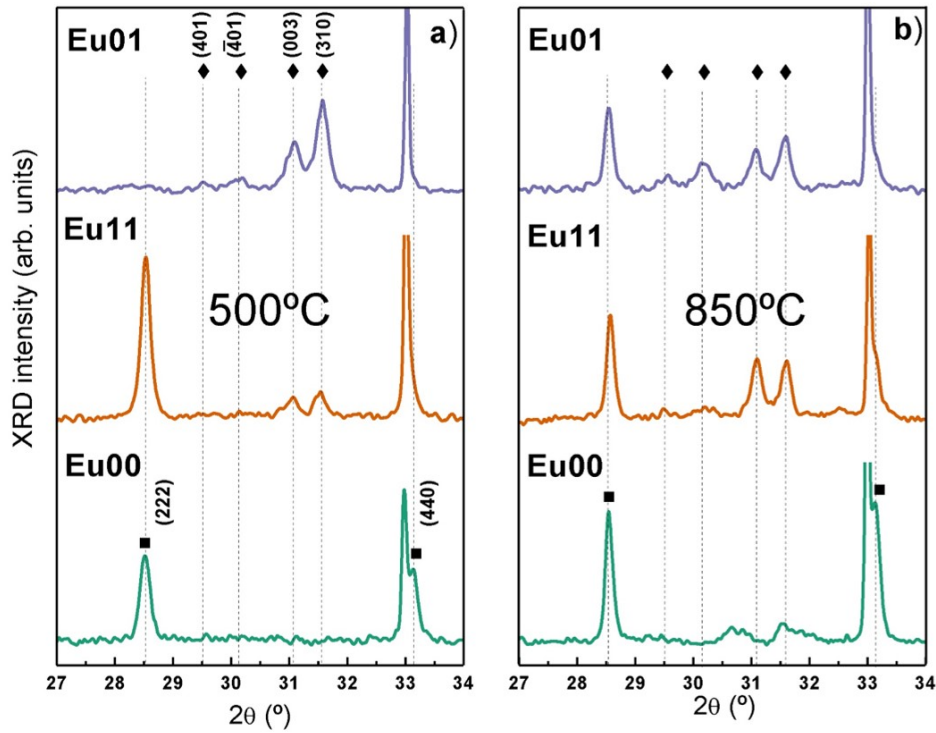


Figura 3.5: Espectros de XRD para las diferentes configuraciones tras los tratamientos de calentamiento a 500 °C a) y 850 °C b). El pico centrado en 33° proviene del sustrato de Si. Sólo el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  cristaliza después de los tratamientos. Las posiciones marcadas con cuadrados y rombos corresponden con orientaciones de la fase cúbica y monoclinica, respectivamente.

presenta los mismos picos que aparecieron después del recocido a 500°C, pero su intensidad ha aumentado, lo que significa que su cristalinidad se incrementa con el recocido. El cambio más significativo, sin embargo lo observamos para la muestra Eu01. Para esta lámina, se observa que, además de los picos de la fase monoclinica, aparece un nuevo pico a 28.50° que corresponde con la fase cúbica, lo que puede significar una cristalización de alguna parte del material que permaneció amorfa durante el tratamiento a 500°C.

Con el fin de obtener una estimación de la evolución de las fases cristalinas, se procedió a integrar las áreas bajo los picos. Hay que tener en cuenta que un análisis cuantitativo de las láminas requeriría un estudio comparativo complejo (p. ej. Rietveld) que tenga en cuenta los cambios de intensidad absolutos de cada una de las contribuciones. Sin embargo, para este trabajo se propuso un análisis semi-cuantitativo para poder evaluar las

variaciones relativas de composición cristalina entre las diferentes nanoláminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Tras este procedimiento, el área bajo los picos de  $28.50^\circ$  y  $33.15^\circ$  se asoció al porcentaje relativo de la fase cúbica y el área de los demás picos, al de la fase monoclinica. Las ecuaciones 3.1 y 3.2 son las que se han usado para calcular los porcentajes relativos de las fases cristalinas:

$$\%(fase_{cubica}) \approx 100 \times \frac{area_{cubica}}{area_{cubica} + area_{monoclinica}} \quad (3.1)$$

$$\%(fase_{monoclinica}) = 100 - \%(fase_{cubica}) \quad (3.2)$$

El error del cálculo está en torno al 4% y se debe al error en los límites de integración del pico. La tabla 3.1 muestra los porcentajes obtenidos para cada fase. Para la temperatura de  $500^\circ\text{C}$  se observa claramente cómo la configuración Eu00 sólo cristaliza en la fase cúbica (recordemos que puede haber parte de la lámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  que se encuentre en fase amorfa y no haya llegado a cristalizar). Este resultado concuerda con la literatura, donde se argumenta que la fase cúbica es estable a baja presión y temperatura [54, 55]. De esta forma, el comportamiento de Eu00 y Eu11, cuando incrementamos la temperatura hasta  $850^\circ\text{C}$ , sería coherente, ya que, la fase monoclinica es una fase que se forma a mayor temperatura, y tanto Eu00 como Eu11 aumentan el porcentaje de fase monoclinica tras el recocido a  $850^\circ\text{C}$ . Por otro lado, volviendo a los resultados obtenidos a la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , tanto Eu11 (en un 25 %) como Eu01 (en un 100 %) presentan fase monoclinica. Este resultado es interesante, puesto que significa la cristalización de una fase de alta temperatura ( $\geq 1100^\circ\text{C}$ ), a baja temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ) [54]. Para intentar comprender a qué puede ser debido este fenómeno deberíamos retomar los resultados correspondientes a la respuesta óptica de las láminas. En la figura 3.4 se observa que, tanto la nanolámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  de Eu11 como Eu01, presentaban mayor un índice de refracción (2.06) que estaba asociado con una mayor densidad de la lámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Estas diferencias de partida en la densidad, podrían explicar por qué al recocer a  $500^\circ\text{C}$  en la configuración Eu00 (menor densidad) se forma la fase cúbica y en las configuraciones Eu11 y Eu01 (mayor densidad), la fase monoclinica, ya que, la densidad el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  monoclinico ( $7.95 \text{ g/cm}^3$ ) es mayor que la del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  cúbico ( $7.28 \text{ g/cm}^3$ ). Por otro lado, tal y como se desprende de los resultados de XPS, las láminas presentan restos de europio en el estado de oxidación 2+. Es decir, las nanoláminas tienen trazas de EuO. Al realizar el tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ , la muestra Eu00, se oxida completamente a  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , puesto que no tiene capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Sin embargo, en las muestras protegidas Eu11 y Eu01, se favorece la cristalización de la fase monoclinica, puesto que el plano (001) del EuO y el (401)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  monoclinico son virtualmente iguales [56]. Para el caso de la muestra Eu01, esta formación monoclinica se ve además potenciada gracias a estar en contacto con el sustrato de Silicio monocristalino.

	Eu00		Eu11		Eu01	
	Cúbica	Monoclinica	Cúbica	Monoclinica	Cúbica	Monoclinica
500°C	100 %	0 %	75 %	25 %	0 %	100 %
850°C	75 %	25 %	55 %	45 %	38 %	62 %

Tabla 3.1: *Análisis semi-cuantitativo relativo obtenido según las ecuaciones 3.1 y 3.2 para la lámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  de las diferentes configuraciones.*

Por último, en la tabla 3.2 se aprecian los tamaños de cristal para la fase cúbica y monoclinica respectivamente, calculados a partir de la ecuación Scherrer (ver capítulo 2) [17]. Los resultados complementan de forma cuantitativa la información anteriormente discutida. En general, tras el recocido a 500°C se aprecian unos tamaños de cristalito que van desde 36 hasta 56 nm. Tras el calentamiento a 850° C vemos cómo los cristalitos aumentan de tamaño (resultado esperable) y cómo, además, aparecen cristalitos de la fase monoclinica en la configuración Eu00, así como de la fase cúbica en la Eu11.

	Eu00		Eu11		Eu01	
	Cúbica	Monoclinica	Cúbica	Monoclinica	Cúbica	Monoclinica
500°C	50 nm	–	56 nm	36 nm	–	36 nm
850°C	71 nm	17 nm	71 nm	44 nm	67 nm	42 nm

Tabla 3.2: *Tamaños de cristal calculados usando la ecuación de Scherrer para las configuraciones Eu00, Eu11 y Eu01 recocidas a las temperaturas de 500° y 850° C.*

### 3.6. Caracterización por fotoluminiscencia

Los estudios de fotoluminiscencia se realizaron mediante el sistema experimental de PL que se explicó en la sección experimental. Para este estudio, las muestras se midieron antes y después de los tratamientos térmicos (500°C y 850°C) utilizando un láser de excitación en el ultravioleta (UV) con longitud de onda 355 nm y a una potencia de 150 mW.

En las muestras sin recocer, sólo se encontró una señal ancha y muy débil en torno a 600 nm. Normalmente, los calentamientos previos son necesarios para activar la luminiscencia de los iones de tierras raras con el fin de eliminar defectos y/o grupos hidroxilo ( $OH^-$ ), ya que son centros de recombinación no radiativa para los portadores y/o excitones [57–59]. En la figura 3.6 se representan los espectros obtenidos para las diferentes muestras después de los tratamientos térmicos a 500°C (líneas delgadas) y a 850°C (líneas gruesas). Para su comparación también se incluye el espectro del blanco de  $Eu_2O_3$  (monoclínico) utilizado para la fabricación de las nanoláminas de  $Eu_2O_3$  [14]. En general, los espectros muestran las transiciones intra-4f de los iones de  $Eu^{3+}$  con marcadas diferencias debido a las fases cristalinas que presentan las diferentes láminas. En concreto, en los espectros se identifican perfectamente las emisiones correspondientes a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^7F_1$  y  $^7F_2$ . Con la finalidad de asociar los espectros obtenidos por XRD con las diferencias encontradas en los espectros de PL para las diferentes muestras, examinaremos con más detalle la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Esta transición no sólo es la que domina los espectros de PL, sino que también es muy sensible al campo específico cristalino que experimentan los iones, denominándose “transición hipersensible”. Dicho de otra forma, el potencial que genera el campo cristalino puede romper la degeneración de los niveles de energía y por tanto modificar la emisión a través de la fase cristalina en donde esté inmerso el ion [60–64].

Como se observa en la figura 3.6, los espectros de fotoluminiscencia muestran una clara evolución desde la fase cúbica (Eu00) hasta la fase monoclínica (Eu01). En la parte superior se muestra el espectro del blanco de partida (completamente monoclínico). Se aprecia cómo a medida que aumenta el porcentaje de la fase monoclínica, aparecen otros picos (615 y 623 nm) dentro de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , a la vez que disminuye el de la fase cúbica (612 nm). Por otro lado, la emisión del blanco de  $Eu_2O_3$  (completamente monoclínico) presenta dos picos principales: uno a 615 nm y otro, el más intenso, a 623 nm. Estas transiciones tan características (615 y 623 nm) son debidas a la influencia del campo cristalino monoclínico sobre la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  del  $Eu^{3+}$  [62–67].

Para las láminas de  $Eu_2O_3$ , en las que domina la fase cúbica, la emisión se caracteriza por un pico centrado en 612 nm. Para la configuración Eu00, se observa por ejemplo, que el pico de 612 nm es más intenso tras el tratamiento a 500°C que para 850°C. Este resultado concuerda con los espectros obtenidos por XRD, donde se observa que hay un incremento

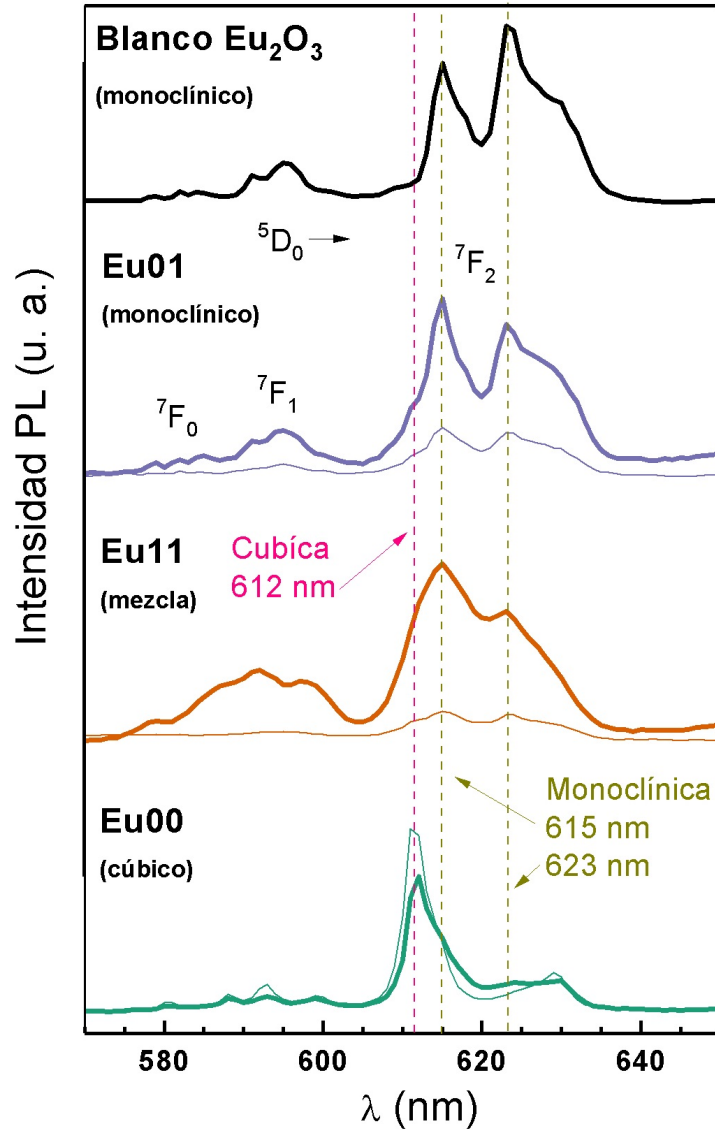


Figura 3.6: Espectros de fotoluminiscencia para las diferentes muestras después de los recocidos a  $500^\circ\text{C}$  (líneas delgadas) y a  $850^\circ\text{C}$  (líneas gruesas). Por comparación se representa el espectro de PL del blanco origen (en fase monoclínica).

relativo de la fase monoclínica de  $500^\circ\text{C}$  a  $850^\circ\text{C}$ , en detrimento de la fase cúbica. Como consecuencia de este incremento, comienza a aparecer un pico centrado a  $623\text{ nm}$  asociado al desdoblamiento de la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  asignado a la pequeña contribución de la fase monoclínica cristalina (según se observaba en la tabla 3.1). Recordemos que según el

diagrama de fases para los óxidos de tierras raras, la fase cúbica del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  es estable a baja temperatura [54], sin embargo, a medida que aumentamos la temperatura se observa una transición de la fase cúbica a la fase monoclinica.

Si analizamos ahora la muestra Eu11 (mezcla de fase cúbica y monoclinica) y Eu01 (fase monoclinica predominante) a la temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , observamos una PL mixta entre la emisión de la fase cúbica (Eu00) y la fase monoclinica (blanco). Encontramos además, que la emisión de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  de la configuración Eu01 es muy similar a la del blanco de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , pero las intensidades relativas entre los picos de 615 y 623 nm son ligeramente diferentes. Esto es debido al hecho de que la lámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  de la configuración Eu01 no está completamente cristalizada en fase monoclinica tras el tratamiento a  $850^\circ\text{C}$ . La muestra Eu11 revela picos que están menos definidos que en los casos anteriores y se aprecia un ensanchamiento de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Este ensanchamiento podría ser debido a una mezcla de la emisión de la fase cúbica y la fase monoclinica, tal y como se observó en el análisis de XDR. Hay que tener en cuenta que el punto de excitación del láser tiene un tamaño aproximado de 1 mm. Así pues, dado que los tamaños de cristales para todas las nanoláminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  son del orden de nanómetros, con un tamaño de punto láser de 1 mm estaríamos excitando a la vez tanto nanocristales en fase cúbica como en monoclinica, obteniendo una emisión superpuesta. Puesto que la fase cúbica y la monoclinica tienen una emisión bastante diferenciada debido a los efectos del campo cristalino (figura 3.6), al superponerse darían como resultado un ensanchamiento de la emisión de las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=0,1,2$ ).

### 3.7. Caracterización mediante microscopía Raman confocal

La caracterización mediante microscopía Raman confocal se realizó mediante el sistema que se describió en la sección experimental. La longitud de excitación del láser Raman es de 532 nm. El  $\text{Eu}^{3+}$  se puede excitar tanto con 355 nm, como se detalló en la sección anterior, como con 532 nm. Dado que la emisión más energética del  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ) está centrada aproximadamente en 580 nm, mediante un barrido Raman lo suficientemente extendido somos capaces de ver, tanto la señal Raman como la fotoluminiscencia de  $\text{Eu}^{3+}$  excitado por el láser de 532 nm. En concreto, la transición ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ) estará centrada en  $1563\text{ cm}^{-1}$  en nuestro espectro Raman y las demás ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ,  $j=1,2$ ) en el rango 1563-



$3000\text{ cm}^{-1}$ . Estas medidas Raman proporcionan, por tanto, una información muy completa de las nanoláminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , ya que para cada punto del mapa obtenemos tanto señal raman como micro-fotoluminiscencia, pudiendo así asociar cristalinidad y emisión óptica con resolución micrométrica.

Como se ha visto en las secciones previas, la muestra Eu00 presenta una configuración simple con únicamente una lámina de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  sobre sustrato de silicio. En la figura 3.7, se representan las medidas de Raman obtenidas para la muestra nativa Eu00, así como tras los recocidos a las temperaturas de  $500^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$ . El espectro de la muestra sin recocer (AG, del inglés “As-Grown”) muestra resultados interesantes. Por un lado, no presenta modos de vibración Raman asociados a las fases cristalinas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , y el espectro Raman que observamos proviene únicamente del sustrato de Si. En la zona de la fotoluminiscencia (PL, del inglés “Photoluminiscense”), se observa una señal débil y ancha (ampliada 20 veces) correspondiente al europio  $3+$ .

Si analizamos ahora la zona de la fotoluminiscencia correspondiente a la muestra recocida a  $500^\circ\text{C}$ , se observa la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  de la fase cúbica. Dado que el sistema Raman permite obtener una mayor resolución espectral, en el espectro de fotoluminiscencia, se puede resolver el pico principal de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  en dos, uno centrado en  $611.4\text{ nm}$  y otro de menor intensidad en  $613.2\text{ nm}$ . Si nos fijamos ahora en los modos Raman a  $500^\circ\text{C}$  y los comparamos con el del sustrato de Si, se distingue con claridad la aparición de un pico centrado en  $339.6\text{ cm}^{-1}$ . Este pico está asociado al modo de vibración de la fase cúbica [14, 68], y también se observa para la muestra recocida a la temperatura de  $850^\circ\text{C}$ . Estos resultados concuerdan con los obtenidos por XRD, donde veíamos que la muestra Eu00 cristaliza a  $500^\circ\text{C}$  en fase cúbica y a  $850^\circ\text{C}$  en fase cúbica y monoclinica. Esto se aprecia también en el espectro de fotoluminiscencia correspondiente a  $850^\circ\text{C}$ , donde se aprecian dos pequeñas contribuciones centradas en  $615.6\text{ nm}$  y en  $616.3\text{ nm}$  y que se corresponden a la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  en fase monoclinica.

Para realizar un estudio de la estructura cristalina de la muestra Eu00 con resolución micrométrica, y su correlación con la emisión óptica, se procedió a tomar mapas micro-Raman en todo el espectro. Así pues, se procedió a seleccionar los picos o modos de interés (p. ej. modo Raman fase cúbica a  $339.6\text{ cm}^{-1}$ ) y obtener las imágenes de distribución cristalina de dicho material según su señal Raman, así como la emisión de fotoluminiscencia,

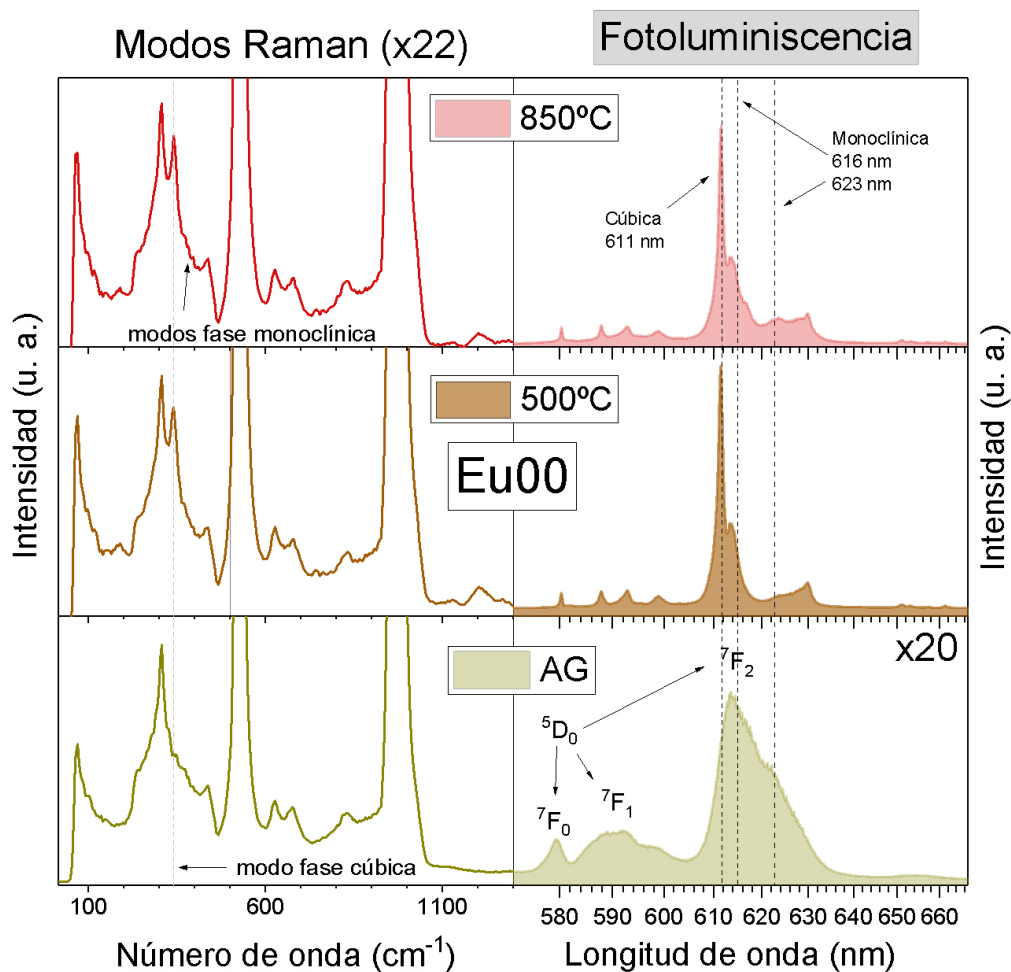


Figura 3.7: Espectros obtenidos mediante microscopía Raman confocal para la muestra Eu00: sin recocer (AG) y recocidas a 500°C y 850°C. Se han dividido los espectros en dos zonas, una correspondiente a los modos Raman (izquierda) y otro para la fotoluminiscencia (derecha), donde el eje X se representa en nanómetros en vez de en  $\text{cm}^{-1}$ .

para las diferentes temperaturas de recocido.

En la figura 3.8 se muestran los mapas obtenidos por micro-Raman para la muestra Eu00 recocida a la temperatura de 850 °C. A primera vista, si nos fijamos en la figuras 3.8 a) y d), se observa que el mapa correspondiente a la señal Raman (zona 329-353  $\text{cm}^{-1}$ ) replica perfectamente el mapa de fotoluminiscencia (pico a 611 nm). En este caso, estas zonas representan las áreas de la muestra donde el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ha cristalizado en fase cúbica. El mismo resultado se obtiene comparando las figuras 3.8 b) y e) correspondientes a los

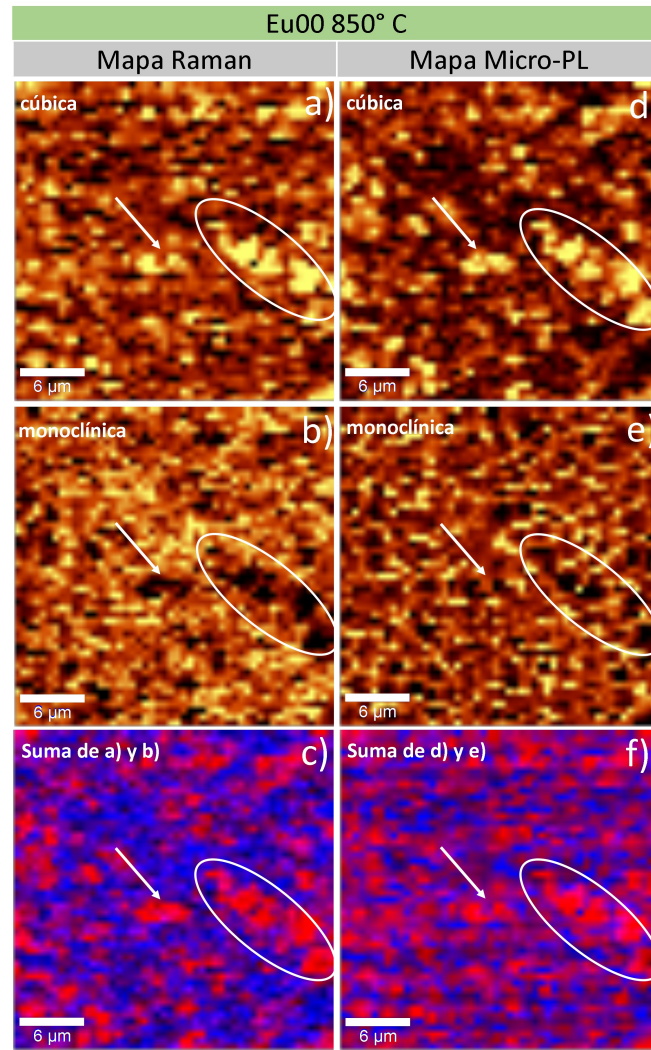


Figura 3.8: Mapa micro-Raman de: a) fase cúbica (rango  $329\text{-}353\text{ cm}^{-1}$ ), b) fase monoclinica (rango  $364\text{-}448\text{ cm}^{-1}$ ), c) suma de ambas. Mapa de micro-PL de: d) fase cúbica (pico en  $611\text{ nm}$ ), e) fase monoclinica (pico en  $616\text{ nm}$ ), f) suma de ambas.

mapas obtenidos para la fase monoclinica (Raman, zona  $364\text{-}448\text{ cm}^{-1}$  y PL,  $616\text{ nm}$ ). Según se observa en la figura 3.8 b) (mirar flecha y área encerrada por la elipse p. ej.), las zonas que no han llegado a cristalizar en fase monoclinica siguen en la fase cúbica. En la señal de micro-PL se observa un mapa similar aunque menos claro que el obtenido por Raman, sin embargo, se observa cómo esta señal de PL monoclinica (muy débil) está asociada a las fronteras de grano, indicando así la transformación progresiva de la fase cúbica en monoclinica con el tratamiento térmico. Por último, en las figuras 3.8 c) y e)

se muestran ambos mapas sumados para las dos fases cristalinas. Las zonas más oscuras representan zonas que todavía no ha llegado a cristalizar completamente.

En la figura 3.9 se representan las medidas obtenidas para las distintas muestras recocidas a 850 °C. Como ya hemos analizado anteriormente, la muestra Eu00 presenta a 339.6 cm<sup>-1</sup> el pico correspondiente al modo de vibración de la fase cúbica. Además, en la PL se observa la aparición/incremento de contribuciones centradas en 615.6 nm y en 616.3 nm y que se corresponden a la emisión del Eu<sup>3+</sup> en fase monoclinica. Para la muestra Eu11, el espectro de PL cambia considerablemente. En la zona correspondiente a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  (j=0,1) se aprecia un ensanchamiento claro de la emisión. Esto se atribuye a que, tal y como vimos por XRD, la muestra Eu11 presenta casi la misma contribución de fase cúbica que monoclinica a 850 °C (tabla 3.1), por lo que las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  (j=0,1,2) se superponen en el rango 578-604 nm. Por otro lado, en la zona correspondiente a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  de la muestra Eu11, se aprecia cómo los picos de la fase cristalina monoclinica 616 nm y 623 nm están más pronunciados con respecto a la muestra Eu00. Por tanto, el espectro de fotoluminiscencia de la muestra Eu11, se atribuye a los efectos de los campos cristalinos cúbico y monoclinico, sobre los iones de Eu<sup>3+</sup> [62–67]. Por otro lado, en la señal Raman, se observa que el modo de la fase cúbica disminuye considerablemente mientras aparecen otros picos en rango 363-414 cm<sup>-1</sup>, asociados a la fase monoclinica. Por último, para la muestra Eu01 (mayor parte en fase monoclinica) se observa un espectro de fotoluminiscencia muy diferente al de la muestra Eu00. Vemos cómo las contribuciones centradas en 616 y 623 nm (fase monoclinica) son ahora más intensas que el pico principal de la fase cúbica 611 nm. Además, se observa un desdoblamiento claro del pico de 616 nm. Por último, en los modos Raman se observa un aumento de la contribución en el rango 100-414 cm<sup>-1</sup> y la aparición de una pequeña contribución en 254.6 cm<sup>-1</sup>. Estos modos están asociados a la fase monoclinica y son resueltos a pesar de la fuerte señal Raman procedente del sustrato de silicio [14,68]. En general, del estudio combinado de los espectros de micro-Raman y micro-fotoluminiscencia, se concluye que la fotoluminiscencia es muy sensible al campo cristalino a través de la modificación en los niveles de energía de las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (j=0,1,2). Este resultado es interesante para el desarrollo de marcadores de seguridad ultrasensibles, donde sería posible almacenar información teniendo en cuenta las intensidades relativas de los picos de fotoluminiscencia de la fase cúbica y monoclinica.

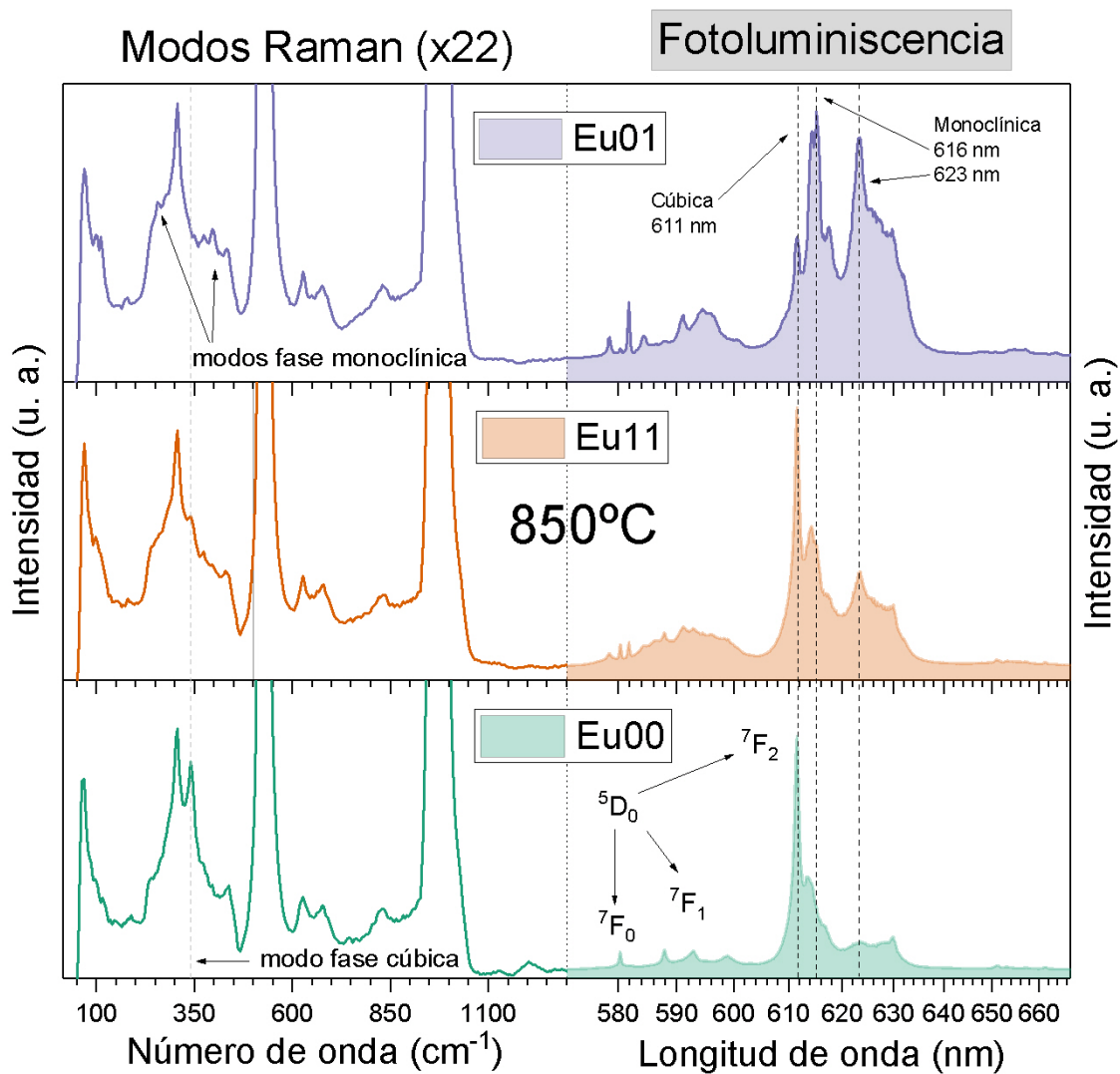


Figura 3.9: Espectros obtenidos mediante microscopia Raman confocal para las muestras Eu00, Eu11 y Eu01 recocidas a 850°C. Se han dividido los espectros en dos zonas, una correspondiente a los modos Raman (izquierda) y otro para la fotoluminiscencia (derecha), donde el eje X se representa en nanómetros en vez de en  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.8. Conclusiones

En resumen, se han depositado satisfactoriamente nanoláminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (material activo, con un espesor de  $\approx 200$  nm) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (material protector, con un espesor de  $\approx 25$  nm) en estructuras multi-capa depositadas por PLD con diferentes configuraciones: Eu00: Si/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; Eu11: Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Eu01: Si/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las nanoláminas han sido sometidas posteriormente a tratamientos de recocido a las temperaturas de 500 °C y 850 °C y caracterizadas química, estructural y ópticamente.

Como conclusiones más importantes de este capítulo podemos destacar:

- La caracterización química por XPS revela que las laminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  se encuentran en el estado de oxidación 3+ con pequeñas contribuciones en el estado 2+.
- Mediante las medidas de elipsometría se pudieron obtener los espesores y las constantes ópticas de las láminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las nanoláminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  muestran una alta transparencia a partir de 500 nm ( $k \leq 0.01$ ). El índice de refracción del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para la muestra sin capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de  $2.02 \pm 0.01$  y para las muestras que tienen capas protectoras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de  $2.06 \pm 0.01$ . Estas diferencias de índice se asocian con diferencias en la densidad de las láminas depositadas, siendo mayor en las muestras que tienen capas protectoras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Los resultados de XRD muestran la formación de la fase monoclinica a baja temperatura para la configuración Silicio/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este resultado, supone un resultado original, puesto que permite inducir la fase monoclinica (obtenida convencionalmente tras tratamientos a alta temperatura, esto es  $>1100^\circ \text{C}$ ) mediante un tratamiento a baja temperatura (500 °C). Por otro lado, los resultados también muestran como en la lámina de referencia (sin capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se favorece la formación de la fase cúbica a 500 °C; demostrando en general, que es posible favorecer la cristalización de una u otra fase mediante el diseño de la nanoestructura.
- Las medidas de fotoluminiscencia revelan que la fase cristalina de la capa de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (cúbica o monoclinica), modifica la emisión de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  a través del campo cristalino, alterando los niveles de energía de las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=0,1,2$ ). Los resultados muestran que es posible funcionalizar la emisión mediante los efectos

del campo cristalino.

- Las medidas de microscopia Raman Confocal permiten confirmar y complementar los resultados anteriores. Además, proporcionan mapas de cristalinidad con resolución micro-métrica donde se observa cómo evolucionan las fases cúbica y monoclinica con los tratamientos térmicos. Por otro lado, se observa una perfecta correlación entre los efectos del campo cristalino (fase cristalina) y la fotoluminiscencia de las muestras.

En general, los resultados obtenidos son de gran relevancia para aplicaciones tecnológicas, ya que permiten modificar la emisión de las láminas mediante un control de la fase cristalina. Esto permitiría por ejemplo diseñar estructuras funcionales para marcadores de seguridad donde se pueda almacenar información por cambios relativos de los picos asociados a cada fase. Por otro lado, la incorporación de pequeñas cantidades de europio en estructuras cristalinas permitiría crear sensores de la fase cristalina únicamente mediante la medida de fotoluminiscencia. Además, la emisión de la fase cúbica en 611 nm (muestra Eu00) permite tener una alta pureza monocromática (FWHM 1.22 nm) que puede ser muy interesante para el desarrollo de láseres y diodos de estado sólido. Por último, el ensanchamiento de la fotoluminiscencia en las fases mixtas cúbica/monoclinicas (muestra Eu11) es de gran interés para el desarrollo de láminas fosforescentes a escala nanométrica.

## Capítulo 4

# Modificación de las propiedades ópticas y magnéticas de nanoláminas de EuO a través del control de la presión base de crecimiento

### 4.1. Introducción

El monóxido de Europio es uno de los pocos materiales semiconductores ferromagnéticos con una alta magnetización ( $7\mu_B$ ) que se encuentra en la naturaleza [69]. Cristaliza en una red FCC (al igual que la sal, NaCl) con constante de red igual a  $5.14 \text{ \AA}$  y posee una temperatura de Curie de  $\approx 69\text{K}$  [70]. El EuO posee una banda de energías prohibidas de  $1.12 \text{ eV}$ . En lo que se refiere a sus propiedades semiconductoras, existe bastante controversia en la literatura. Por un lado, diversos estudios teóricos y experimentales le atribuyen una banda prohibida de tipo directo [2, 71, 72]. Sin embargo, otros trabajos afirman que el EuO sin dopar, o dopado presenta una banda de energías de tipo indirecto [71, 73–76]. Por otra parte, los estudios experimentales sobre EuO masivo han demostrado una banda prohibida de tipo indirecto para el material en su estado masivo (bulk).

El EuO es, además, un material increíblemente interesante por su potencial para el desarrollo de dispositivos basados en el control del espín como válvulas o inyectores,



pudiendo alcanzar valores de más de un 90 % de polarización del espín [77, 78]. Además, también puede ser utilizado para dispositivos magneto-ópticos en base a su gigantesco efecto Kerr magneto-óptico [79]. Otra de sus características excepcionales es que, por debajo de la temperatura de Curie, su banda de conducción sufre un desdoblamiento debido al espín, con una diferencia entre el espín arriba y el espín abajo de 0.6 eV, lo que posibilita también generar corrientes de electrones espín-polarizadas [72, 80].

En general, el uso del EuO no se ha extendido debido, precisamente, a la gran dificultad para preparar y preservar el material dada su tendencia a oxidarse en condiciones atmosféricas [81]. Esto ha generado que muchos de los estudios sobre este material en los últimos años se hayan basado en su crecimiento [49, 56, 82, 83]. Exceptuando la síntesis química [84], la mayor parte de los trabajos de preparación de láminas delgadas de EuO se basan en la evaporación de europio metálico puro en presencia de presiones parciales de oxígeno controladas, en condiciones iniciales de ultra-alto-vacío ( $P \approx 10^{-10}$  mbar). En la mayor parte de los trabajos publicados hasta la fecha, se ha usado la técnica de crecimiento por epitaxia de haces moleculares (MBE) [56, 82, 83], y en menor grado, otras técnicas de deposición física, como la técnica de PLD [49].

En los años 70, Gündtherodt, Kasuya y Dimmock, obtuvieron la función dieléctrica compleja del EuO masivo (“bulk” en inglés) a través del análisis de medidas de reflectancia. La ausencia de estudios de las propiedades ópticas en láminas delgadas de EuO se debe principalmente, a la dificultad de preparar este material, tal y como se ha comentado anteriormente. Es por tanto, muy interesante, el desarrollo de nuevos procedimientos de crecimiento más simples y eficientes, así como un estudio completo de la función dieléctrica del EuO en su forma de lámina delgada.

## **4.2. Crecimiento de nanoláminas de $\text{EuO}_x$ a partir de la ablación de un blanco de $\text{Eu}_2\text{O}_3$**

En el capítulo anterior se caracterizaron con detalle láminas delgadas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  depositadas a partir de un blanco de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , utilizando una presión base en la cámara de depósito del orden de  $10^{-6}$  mbar. El análisis de XPS de estas láminas muestra una estequiometría en su mayor parte correspondiente al estado de oxidación 3+, aunque también

se observaba en el espectro una señal más débil, correspondiente al estado de oxidación 2+. Es decir, las láminas en su mayor parte, presentan una composición de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  con algunas trazas de  $\text{EuO}$ . Con el objetivo de analizar la dependencia de las propiedades físicas de las láminas con la presión base en la cámara de depósito, se llevó a cabo una serie de depósitos de nanoláminas variando únicamente dicha presión base, tal y como se representa en la tabla 4.1. Los espesores de las capas resultantes (entre 100-200 nm) se obtuvieron mediante elipsometría. Todas las láminas fueron encapsuladas con una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de un espesor de unos 20 nm, con el fin de proteger las láminas frente a la oxidación. Para referirse a cada una de las muestras, se utilizará el valor de la presión base (eliminando el factor multiplicativo  $\times 10^{-7}$  mbar). Así pues, la muestra 1.1 se corresponderá con aquella producida a una presión base de  $1,1 \times 10^{-7}$  mbar.

Presión de vacío ( $\times 10^{-7}$ mbar)	1.1	1.3	2.1	3.3	7.3	13	53
Espesor (nm)	119	109	167	105	164	117	106

Tabla 4.1: *Espesores de las nanoláminas de EuO para los diferentes valores de presión base en la cámara de depósito. Las muestras fueron depositadas utilizando las siguientes condiciones experimentales: densidad de energía ( $E=1.4 \pm 0.2$  J/cm<sup>2</sup>), temperatura ( $T^a=294$  K) y frecuencia de repetición de láser (10 Hz).*

### 4.3. Caracterización composicional por XPS

La estequiometría de las láminas delgadas de  $\text{EuO}$  se caracterizó mediante medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Ya que las láminas de interés ( $\text{EuO}$ ) están protegidas por una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con el objetivo de obtener suficiente señal en las medidas XPS, fue necesario eliminar parcialmente esta capa. Esto se realiza mediante el uso de técnicas de pulverización catódica de bombardeo de iones de  $\text{Ar}^+$ . Sin embargo, este proceso puede alterar la composición de la lámina de óxido de europio subyacente a la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , si no se hace de manera controlada. Para ello, se realizó un bombardeo iónico sobre la capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con iones de 3 KeV de  $\text{Ar}^+$  sobre un área de escaneo de  $(2 \times 2)$  mm<sup>2</sup> durante un tiempo suficientemente largo para detectar la señal del  $\text{EuO}$ . En la figura 4.1 (a) se muestran los espectros correspondientes al nivel nuclear  $\text{Eu } 3d$  para las muestras 1.3, 2.1, 3.3 y 53 (nótese que los nombres de las muestras se refieren a la presión

base de la cámara de depósito con la que fueron crecidas multiplicado por un factor  $= 10^{-7}$  mbar). En general, en los espectros se pueden distinguir 4 picos principales,  $\text{Eu}^{2+} 3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , y  $\text{Eu}^{3+} 3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ . Los picos centrados en aproximadamente 1125 eV y 1155 eV se atribuyen a las componentes debidas al acoplamiento espín-órbita del óxido de europio en el estado  $2+$  ( $\Delta=30 \pm 1$  eV), esto es,  $\text{Eu}^{2+} 3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ . La asimetría de los picos se puede deber a 1) la presencia del multiplete divalente y originada por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, 2) al fenómeno de pérdida de energía cinética del foto-electrón por excitación de un electrón de valencia hacia un orbital desocupado; tal y como se ha publicado en la literatura [48,82]. Los otros dos picos restantes centrados en aproximadamente 1134 eV y 1163 eV, corresponden al doblete trivalente,  $\text{Eu}^{3+} 3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , formado por las componentes debidas al acoplamiento espín-órbita del óxido de europio en el estado  $3+$ , tal y como se analizó en el capítulo anterior para las láminas de sesquióxido de europio. La complejidad de los espectros, formados por varias contribuciones, hace muy difícil cuantificar con precisión el estado de oxidación exacto de cada muestra. Para este cometido, sin embargo, se ha procedido a determinar la fracción porcentual de europio en el estado  $3+$  mediante las intensidades espectrales integradas (áreas bajo la curva) de los picos de la siguiente forma (similarmemente a [82]):

$$f^{\text{Eu}^{3+}} = \left( \frac{\sum A^{\text{Eu}^{3+}}}{\sum A^{\text{Eu}^{3+}} + \sum A^{\text{Eu}^{2+}}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

donde  $A^{\text{Eu}^{3+}}$  es la suma de las áreas bajo la curva de las contribuciones del  $\text{Eu}^{3+}$  (picos a 1134 eV y 1163 eV), y  $A^{\text{Eu}^{2+}}$  la suma de las áreas bajo la curva de las contribuciones del  $\text{Eu}^{2+}$  (picos a 1125 eV y 1155 eV).

En la figura 4.1 (b) se representan los valores calculados mediante la ecuación 4.1. Los errores en el cálculo son de un 5 %. Se observa que, a medida que aumenta la presión base, las láminas presentan cada vez una oxidación mayor. Es decir, los picos correspondientes al europio en el estado de oxidación  $3+$  crecen con respecto a los de  $2+$  y por tanto, la fracción relativa porcentual de  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta. La lámina de EuO crecida a la presión de  $1.3 (\times 10^{-7})$  mbar) presenta una fracción relativa porcentual de  $\text{Eu}^{3+}$  de un 2.72 %. Es decir, esta lámina está compuesta en un 97.28 % por EuO y en un 2,72 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , lo que supone un resultado excelente comparado, por ejemplo, con un trabajo de referencia en el crecimiento de EuO. En concreto, Caspers et al. [82], parten de Europio metálico y

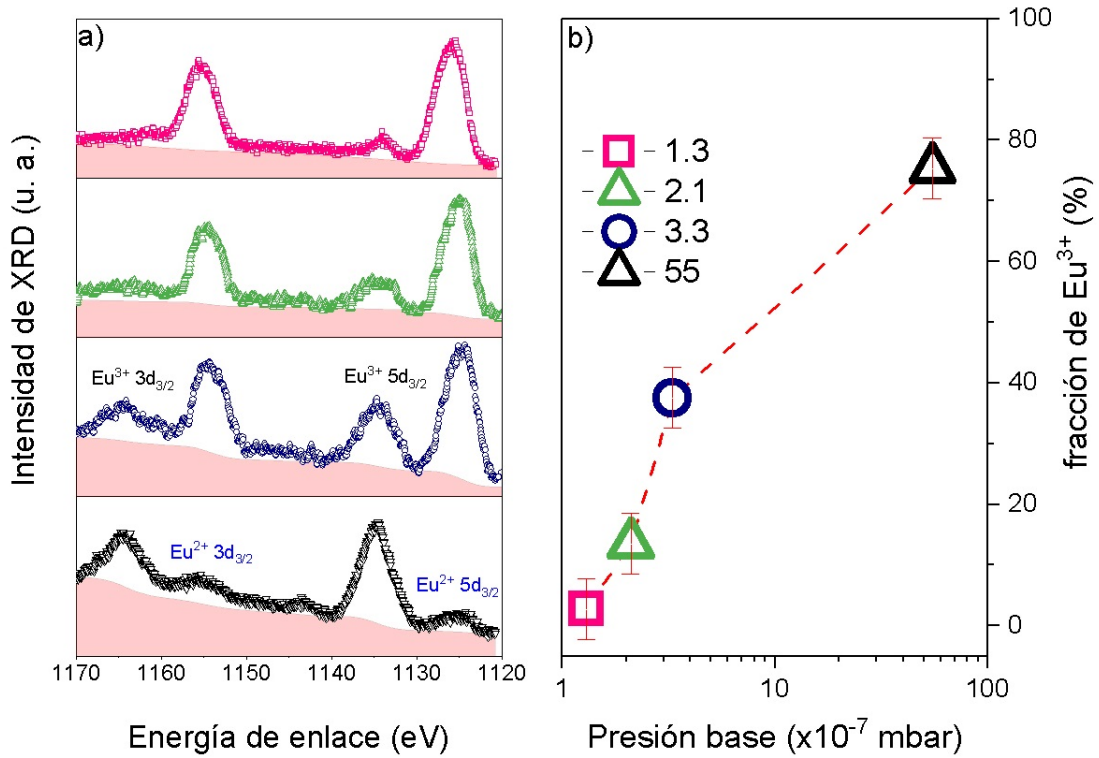


Figura 4.1: (a) Espectros de XPS y (b) fracciones porcentuales del óxido de europio en el estado 3+ obtenidos para las muestras 1.3, 2.1, 3.3 y 53. En la figura (b) la escala en el eje X, presión base, es logarítmica.

mediante la técnica de MBE depositan  $\text{EuO}$  a una presión parcial de oxígeno de  $2\text{--}4 \times 10^{-9}$  mbar (presión base  $1 \times 10^{-10}$  mbar) sobre un sustrato de Silicio a una temperatura de  $350^\circ\text{C}$ . La lámina resultante presenta un contenido del 4 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . El resultado que se presenta en este trabajo de tesis, demuestra que, con una presión base adecuada ( $1.3 \times 10^{-7}$  mbar), mediante PLD, se pueden crecer láminas de  $\text{EuO}$  de alta pureza a partir de un blanco de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , a temperatura ambiente y sin necesidad de usar técnicas costosas de ultra-alto-vacío. Por otro lado, si analizamos la lámina depositada a mayor presión ( $53 \times 10^{-7}$  mbar), vemos cómo la contribución debida al óxido de europio 2+ ha bajado considerablemente, dominando claramente el espectro el Europio 3+. Para este caso, la fracción porcentual de óxido de europio en el estado 3+ es de un 75.34 %, lo que significa que sólo tenemos un 24.66 % de  $\text{EuO}$  en la lámina. Los resultados están de acuerdo con los que se discutieron en el capítulo anterior, donde el XPS mostraba una contribución del europio en el estado

de oxidación 2+ bajo condiciones similares de presión base. Para las muestras 2.1 y 3.3 se encuentran unas fracciones porcentuales de  $\text{Eu}^{3+}$  de 13.52 % y 37.54 %, respectivamente, demostrando que mediante el control de la presión base se pueden conseguir láminas de óxido de europio con composiciones estequiométricas que van desde el estado de oxidación 2+ al 3+. La técnica PLD tiene la versatilidad para fabricar casi cualquier material en láminas delgadas [85], así como óxidos especialmente complejos [86] en condiciones tanto de alto vacío como bajo presiones parciales de gas. Sin embargo, a pesar de que el PLD es una técnica que permite transferir la estequiometría del blanco al sustrato, esta transferencia ocurre sólo bajo determinadas condiciones de crecimiento. Para la mayoría de los óxidos, el proceso de ablación en vacío produce una pérdida de oxígeno con respecto al blanco original. Este fenómeno, se compensa mediante la incorporación de presiones parciales de oxígeno [9,86,87]. En particular, en los blancos compuestos por metales pesados y oxígeno, se produce una fuerte pérdida de oxígeno debido a la disociación de las uniones metal-oxígeno durante la interacción del láser con la superficie del blanco, o después, debido a las colisiones durante la propagación de la pluma de ablación [88]. La dinámica de la expansión del plasma es compleja ya que existen muchos procesos físicos involucrados [89], sin embargo, este fenómeno de pérdida de oxígeno es un hecho experimental bien conocido para una amplia gama de materiales depositados en forma de lámina delgada, por ejemplo: vidrios compuestos por metales pesados [90],  $\text{LiNbO}_3$  [91],  $\text{ZnO}_{1-x}$  [87],  $\text{SrTiO}_{2.5}$  [92],  $\text{TiO}_x$  [93],  $\text{Ga}_2\text{O}_x$  [94], así como para el óxido de indio y estaño [95], por citar algunos. Experimentos de crecimiento por PLD con  $^{18}\text{O}$  han demostrado que sólo el 55 % del oxígeno presente en las láminas depositadas, procede del blanco; para completar el 45 % restante, es necesario añadir presiones parciales de oxígeno [96].

Más específicamente, durante la ablación láser de un blanco multi-componente en vacío, se producen múltiples colisiones de las especies (iones, átomos, etc.) en el plasma, que pueden ser consideradas como colisiones elásticas [97,98]. Esto hace que los iones más pesados sufran menos dispersión elástica que los iones más ligeros [12]. En nuestro caso particular, el europio es un elemento mucho más pesado (152 u) en comparación con el oxígeno (16 u) [88]. Este fenómeno, se potencia dada la alta direccionalidad de la pluma de ablación [10]. Como consecuencia, una fracción mayor de especies de oxígeno se desvía de la dirección normal y no puede llegar al sustrato, lo que lleva a una reducción del contenido de oxígeno en la lámina con respecto al blanco de partida, favoreciendo así la formación de

la película de EuO. Dado que el EuO es sumamente inestable y se oxida rápidamente a su estado más estable ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), si la presión base no es lo suficientemente baja, el efecto de pérdida de oxígeno anteriormente discutido, se verá neutralizado por el oxígeno residual presente dentro de la cámara, oxidando el EuO a la vez que se deposita. Esto es lo que observamos en los resultados de XPS a medida que aumentamos la presión residual, las láminas de EuO (estado de oxidación 2+) pasan a convertirse en láminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (estado de oxidación 3+).

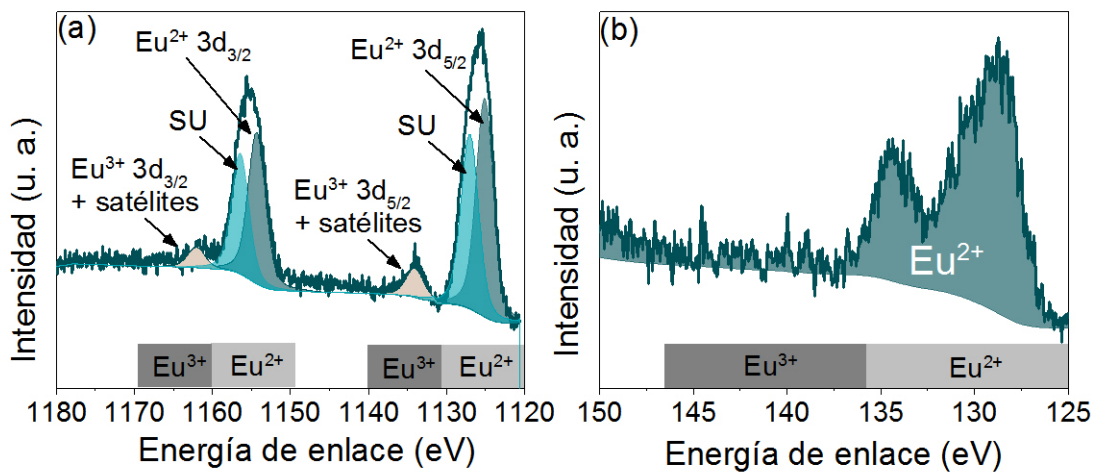


Figura 4.2: a) Espectros de XPS, Eu 3d a) y Eu 4d b), para la muestra 1.3.

En la figura 4.2 a) se representa el espectro de XPS de alta resolución del nivel nuclear Eu 3d del Europio para la muestra 1.3. Como se puede observar, los picos centrados en 1124.95 eV y 1154.15 eV dominan el espectro. Estos picos se atribuyen a las componentes debidas al acoplamiento espín-órbita del óxido de europio en el estado 2+ ( $\Delta=30 \pm 1$  eV), tal y como vimos anteriormente. Para este caso se ha deconvolucionado el espectro mostrando la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos (SU en la figura 4.2 a)) [99]. Los picos centrados en 1134.03 eV y 1163 eV se corresponden con el europio en el estado de oxidación 3+ [44–46]. Sin embargo, en estas mismas posiciones puede haber contribuciones de picos satélite, tal y como se ha publicado en la bibliografía [99]. Con el fin de descubrir con más detalle la procedencia de estas contribuciones y dilucidar si provienen de picos satélite o de estados 3+ de oxidación del europio, se procedió a obtener los espectros XPS de alta resolución para el nivel nuclear

Eu 4d (figura 4.2 b)). Como se puede observar en la figura 4.2 (b), el espectro no muestra ninguna señal procedente del europio 3+, siendo únicamente detectable la señal del europio 2+. Este resultado, permite por tanto asignar las contribuciones centradas en 1134.03 eV y 1163 eV de la figura 4.2 a) a picos satélite. Por otro lado, cabe señalar que las dos componentes que se observan en la figura 4.2 b), no están relacionadas con el acoplamiento espín-órbita, sino con efectos complejos debidos a procesos de interacción electrón-electrón asociados con posibles transiciones electrónicas adicionales a los niveles intra-4f vacíos [100].

## 4.4. Caracterización estructural y cristalina

### 4.4.1. Difracción por Rayos X

En la figura 4.3 se representan las medidas de XRD en función de la presión base para las muestras 1.1, 1.3, 2.1, 3.3, 7.3, 13.3 y 53.3.

Los espectros de XRD muestran en general picos anchos que se corresponden con cristales de tamaño nanométrico del EuO con orientaciones cristalinas (111) y (220). El pico centrado en  $33^\circ$  que aparece en algunos espectros corresponde al sustrato de Silicio. Observando con más detalle las deconvoluciones obtenidas para los espectros en el rango de ángulos  $2\theta$  desde  $27^\circ$  hasta  $33^\circ$ , se puede ver que el pico del EuO correspondiente a la orientación (111) se encuentra presente en todos los espectros. Sin embargo, para las muestras 7.3, 13 y 53, se resuelve un pico asociado a  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (401). Además, para las muestras 7.3 y 13 existe una pequeña contribución del plano (003) del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Cabe decir, que todas estas contribuciones del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  pertenecen a la fase monoclinica. Si recordamos los resultados de la sección anterior, el análisis de XPS para la muestra 53 mostraba que el europio se encontraba en su mayoría en el estado de oxidación 3+ con pequeñas trazas de 2+, esto es, una fracción porcentual de un 75.5 % (recordemos que el resto de europio en el estado 3+ puede estar en estado amorfo, y por tanto, no observarse en los espectros de XRD). Además, se observa que la contribución del EuO (111) aumenta hasta un valor máximo para la muestra de 1.3. Este resultado fue corroborado por los análisis de XPS donde se observa que para las muestras crecidas a menor presión, el contenido de europio en el estado 2+ aumenta. Analizando ahora los espectros para la zona correspondiente a la orientación (220) del EuO encontramos las diferencias más significativas. Uno de los

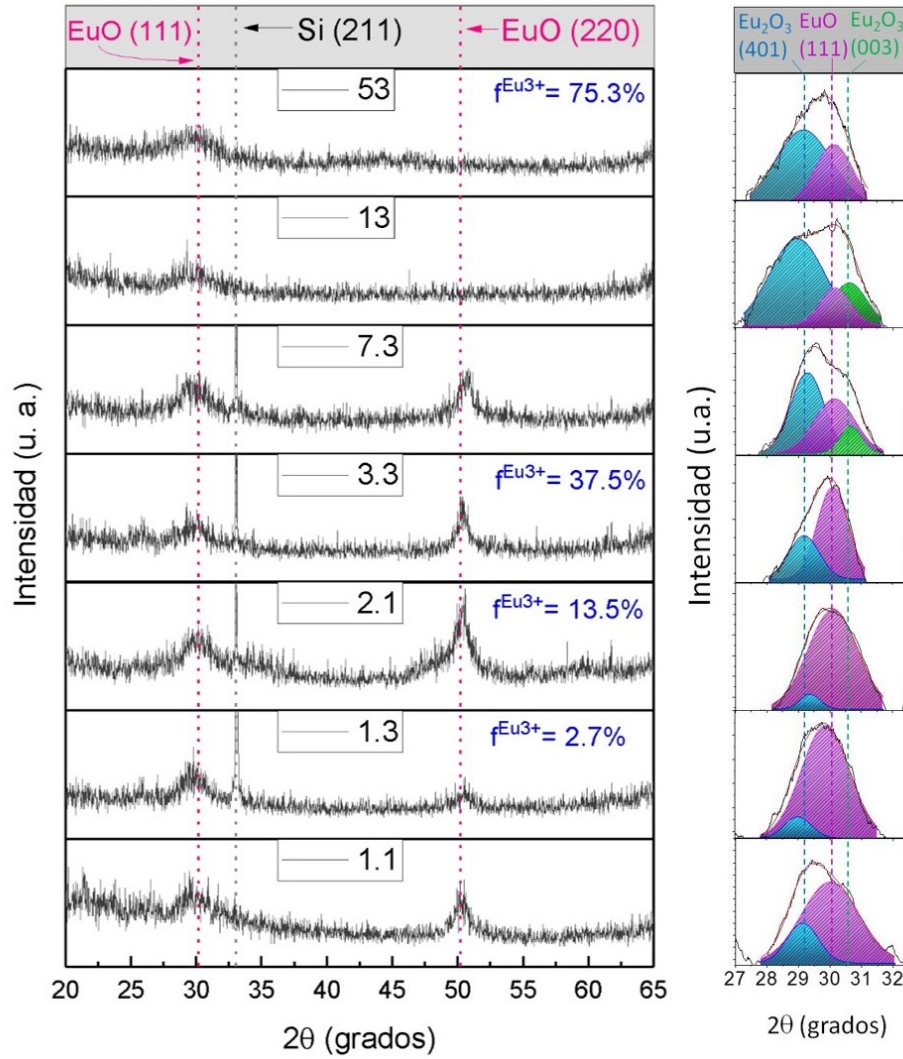


Figura 4.3: Espectros de XRD para las muestras 1.1, 1.3, 2.1, 3.3, 7.3, 13 y 53. Mediante líneas punteadas se identifican los planos cristalinos del  $\text{EuO}(111)$  y del  $\text{Eu}_2\text{O}_3(220)$  presentes en las láminas delgadas. En azul se representan las fracciones porcentuales de europio en estado de oxidación 3+ obtenidas mediante XPS. A la derecha se representan las deconvoluciones obtenidas en la región desde  $27^\circ$  hasta  $33^\circ$ . El pico situado en  $33^\circ$  corresponde a la orientación (211) del sustrato de Silicio.

resultados más llamativos es que no se observa señal del plano (220) del  $\text{EuO}$  para las muestras 13 y 53, y sí para las muestras desde 1.1 hasta 7.3. Es decir, no encontramos contribuciones de los nanocristales de  $\text{EuO}$  en la dirección (220) para las muestras 13 y 53 donde se utiliza una presión base en la cámara de crecimiento mayor. Estos resultados se



corresponden además con los encontrados por las deconvoluciones y por el XPS donde se observa que la fracción porcentual de europio en el estado 3+ es menor para las muestras depositadas a presiones más bajas. Convencionalmente, el crecimiento de nanocristales de EuO se lleva a cabo elevando la temperatura del sustrato hasta unos 350° C tanto para el caso del MBE como del PLD [49,82]. En este trabajo, por el contrario, se logra la formación de nanocristales de EuO a temperatura ambiente.

Por otro lado, hay que resaltar que la técnica XRD no es sensible al material que se encuentra en estado amorfo, y por tanto, podría existir tanto EuO como Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo en las láminas crecidas. Para obtener datos cuantitativos se ha procedido a ajustar mediante una gaussiana el pico del EuO correspondiente a la orientación (220). Para los cálculos, se descontó la contribución del ensanchamiento instrumental que fue calculada gracias al pico de Silicio monocristalino. En la tabla 4.2 se muestran los resultados más relevantes, esto es, posición del pico (220), desplazamiento del pico con respecto al patrón de referencia del EuO (JCPDS-00-018-0507) y tamaño de nanocristal calculado mediante la ecuación de Scherrer [17]. Los resultados obtenidos mediante los ajustes, muestran en media un desplazamiento de la posición del pico (220) hacia mayores ángulos de difracción, conforme aumenta la presión base en la cámara de crecimiento. Esto se atribuye a una deformación progresiva del plano (220) del EuO debido a una mayor incorporación de oxígeno en el material, tal y como señalaban los resultados de XPS. Por otro lado, los cálculos de tamaño de nanocristal no muestran una tendencia clara con respecto a la presión base estando del orden del 5-6 nm de media.

Presión ( $\times 10^{-7}$ mbar)	Posición ( $2\theta$ )	Despl. ( $2\theta$ )	Error	Tamaño (nm)	Error
7.3	50.60	0.41	0.05	5.4	1
3.3	50.39	0.20	0.05	7.8	1
2.1	50.29	0.10	0.05	4.7	1
1.3	50.36	0.17	0.05	6.0	1
1.1	50.24	0.05	0.05	5.3	1

Tabla 4.2: Tabla con las posiciones del pico (220) del EuO, desplazamiento del mismo con respecto al patrón de referencia del EuO (JCPDS-00-018-0507) y tamaños de nanocristal calculados según la ecuación de Scherrer, para las muestras depositadas a diferentes presiones base.

Cabe recordar que para depositar las muestras se varia únicamente la presión base en la cámara de crecimiento, es decir, la densidad de energía, así como la temperatura, se mantienen constantes para todas las muestras. La densidad de energía es un parámetro crítico para el crecimiento realizado por PLD, ya que influye en la cristalización de las láminas depositadas así como en su microestructura [101–103]. Es por este hecho, por lo que, en las muestras no existen diferencias significativas en la cristalinidad y sólo diferencias composicionales, debidas a la presión base utilizada. Por otro lado, el resultado más llamativo es el aumento de estrés compresivo a medida que aumenta la presión de crecimiento. La comprensión de este fenómeno no es trivial, pero parece estar relacionada con defectos de oxígeno asociados a la superficie de los nanocristales de EuO. A medida que se aumenta la presión base de la cámara, se incrementa la cantidad de oxígeno no estequiométrico en la lámina (según los resultados de XPS). La creación/anihilación de vacantes de oxígeno en la superficie de los nanocristales modifica la concentración de portadores de carga, afectando, por lo tanto, a las propiedades electrónicas, magnéticas e iónicas [104–106]. Gracias a este fenómeno, es posible funcionalizar óxidos complejos a través del control de los defectos de oxígeno, ya que el cambio de la distribución de carga sobre la superficie del nanocristal puede repercutir en una modificación de los efectos de estrés dentro del mismo [107–110]. En nuestro caso, la incorporación de oxígeno sobre la superficie de los nanocristales explicaría el incremento de estrés compresivo a medida que aumentamos la presión base, y por tanto, la cantidad de oxígeno no estequiométrico. Esta discusión continuará en la siguiente sección donde se muestran los resultados de microscopía electrónica de transmisión.

#### 4.4.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La correcta caracterización de nanocristales de EuO por técnicas de microscopía requiere de ciertos cuidados ya que, como se ha comentado en varias ocasiones, el EuO es sumamente inestable en contacto con la atmósfera, oxidándose rápidamente a su estado más estable,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Esto requiere de un planificación muy particular a la hora de depositar una lámina ultradelgada de EuO que preserve su estado químico para poder ser observada por Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, del inglés “High-resolution transmission electron microscopy”).

En concreto, la muestra a analizar se preparó a una presión base de  $3.3 \times 10^{-7}$  mbar

sobre una rejilla de SiN para estudiar por HRTEM la distribución y composición de los nanocristales formados (según se extrae del análisis mediante XRD). Esta muestra fue escogida entre todas, ya que presenta un contenido del Europio tanto en el estado 2+ como en el estado 3+. Se siguió el siguiente procedimiento en la preparación de la muestra: i) se depositó de 15-20 nm de EuO sobre una rejilla de microscopía (figura 4.4) -la rejilla tiene forma hexagonal con una membrana de SiN en el centro de espesor 50 nm- ii) se depositó sobre la lámina de EuO una capa protectora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 20 nm de espesor. De esta forma, el EuO queda protegido por la membrana en su parte inferior, así como por el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su parte superior.

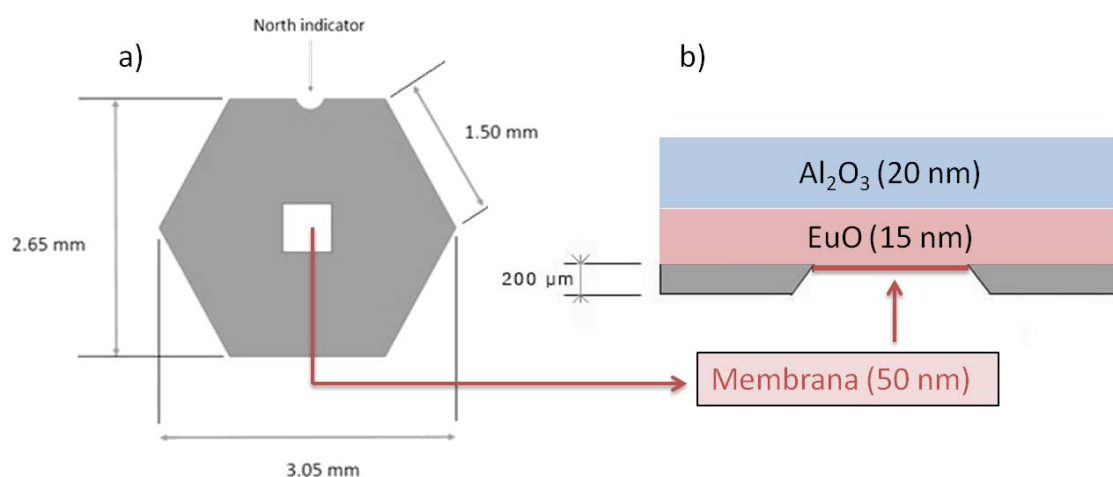


Figura 4.4: Representación esquemática de a) la vista frontal y b) de perfil de la rejilla utilizada para depositar la muestra a analizar por HRTEM. En la figura b) se representan (sin escalar) la membrana de SiN (línea roja), la capa de EuO y la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La muestra fue caracterizada mediante HRTEM y en modo de barrido con contraste Z (STEM, del inglés “Scanning transmission electron microscope”) utilizando un detector de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF, del inglés “high-angle annular dark-field”) y emisión de rayos X de energía dispersiva de alta resolución (EDX, del inglés “Energy-dispersive X-ray spectroscopy”). En la figura 4.5 se muestra una imagen de la capa de EuO crecida sobre la membrana de SiN en una zona de la muestra donde la capa protectora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está parcialmente fragmentada. Para realizar los mapas de composición química se utilizó EDX, junto con imágenes de contraste Z. En la tabla 4.3 se muestran los análisis EDX de alta resolución para las diferentes regiones identificadas en la figura 4.5 a).

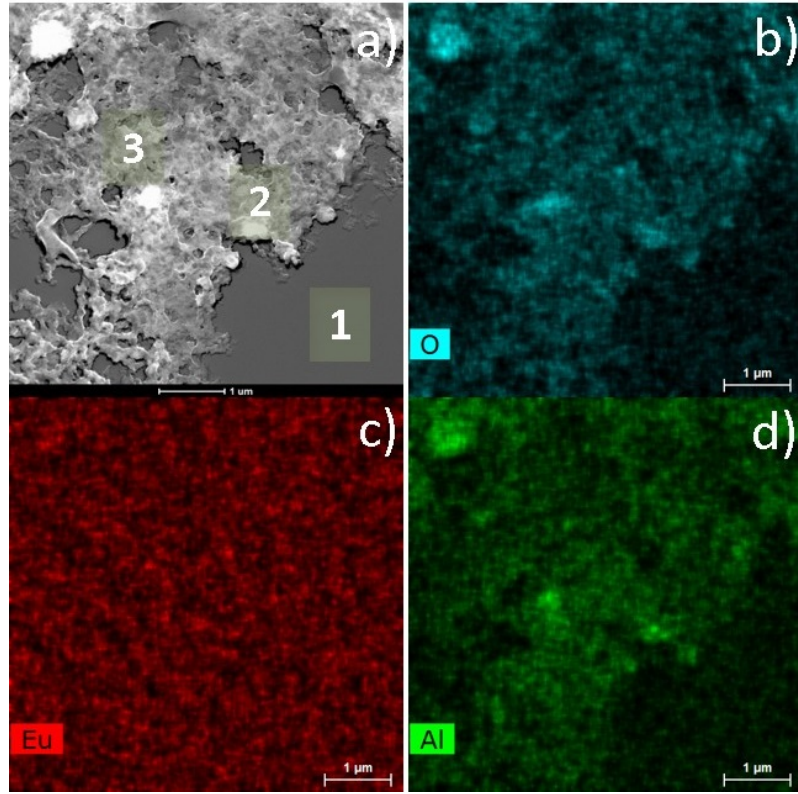


Figura 4.5: a) Imagen de microscopía STEM-HAADF con contraste Z donde se distinguen varias zonas marcadas como 1 (capa de  $\text{EuO}$ ), 2 y 3 (capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). b), c) y d), mapas composicionales de EDX para el oxígeno, europio y aluminio, respectivamente.

	Área	HAADF	Si	Al	P	N	C	O	Eu
1	272	24097	36.95	9.12	0.30	22.52	4.79	<b>13.13</b>	<b>13.19</b>
2	130	64099	13.14	16.59	11.44	10.72	10.14	35.10	2.89
3	99	32929	31.13	5.51	13.24	17.63	7.74	30.18	4.57

Tabla 4.3: Tabla con los porcentajes atómicos obtenidos para cada elemento a través de los mapa composicionales EDX de la figura 4.5 a) para las diferentes zonas marcada con 1, 2 y 3.

De los resultados obtenidos mediante el análisis de EDX obtenemos varias conclusiones. Primero, se observa que la zona gris oscura (zona 1) se corresponde con la capa de  $\text{EuO}$ . Esto se concluye de los porcentajes obtenidos para la zona 1 y los mapas de composición. Por otro lado, las zonas 2 y 3 se corresponde con la capa de alúmina aumentando los porcentajes tanto de aluminio como del oxígeno. Ya que la lámina está depositada sobre

una membrana de SiN (de unos 50 nm de espesor) obtenemos también señal de ambos elementos en el análisis. Por otro lado, el contenido de fósforo se asocia a los procesos de ataque químico que sufren las rejillas en su proceso de adelgazamiento. Cabe resaltar, que según el análisis de EDX obtenemos un EuO prácticamente estequiométrico con una relación de 13.13 de oxígeno frente a 13.19 de europio. Sin embargo, este resultado no debe considerarse tan significativo como el proporcionado por XPS, donde obteníamos un porcentaje mayor de europio en el estado 3+. Hay que tener en cuenta que, el análisis de EDX proporciona la concentración de los elementos químicos en la muestra a analizar, pero ninguna información acerca de las especies o de los estados de oxidación de cada elemento. El XPS sin embargo, proporciona información sobre la composición química y los estados de oxidación de cada elemento a través de las energías de enlace de los electrones de los niveles nucleares. Posteriormente a la caracterización mediante EDX, se procedió a investigar la estructura cristalina de la capa de EuO. En general, la estructura cristalina de las nanoláminas es muy sensible a la irradiación de electrones por TEM y en este caso en particular, para la nanolámina de 20 nm de EuO. Con el fin de evitar el dañado o modificaciones en la nanoestructuras inducidas por el haz de electrones, se procedió a realizar varias pruebas de estabilidad. Finalmente, se optó por utilizar haces con baja densidad de electrones y trabajar con periodos cortos de exposición, teniendo especial cuidado durante el estudio mediante HRTEM. En la figura 4.6 a) se muestra una imagen HRTEM de una zona de la muestra. La estructura cristalina y la identificación de la fase se calcularon a partir del análisis de la transforma rápida de Fourier (FFT) de las imágenes de HRTEM. Los nanocristales se identificaron midiendo los ángulos entre dos orientaciones y sus distancias interplanares. La figura 4.6 b) muestra el análisis FFT de la región definida por el cuadrado blanco en la figura 4.6 a). En la figura 4.6 b), las reflexiones se corresponden con una estructura de tipo FCC (cúbica centrada en las caras, del inglés “Face-Centered Cubic”) orientada en el eje de la zona [011]. Se extrae un parámetro de red de  $a_{EuO} = 5.14 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , lo que se corresponde con el EuO [111]. A la vista de los resultados obtenidos por las simulaciones de los patrones de difracción de FFT, es difícil determinar si existe una orientación preferente, ya que sólo se pueden generar imágenes y medir aquellos planos que están bien orientados con respecto al haz de electrones y con distancias mayores que la resolución del microscopio.

En la figura 4.7 se representan imágenes de HRTEM sobre áreas más extensas. La

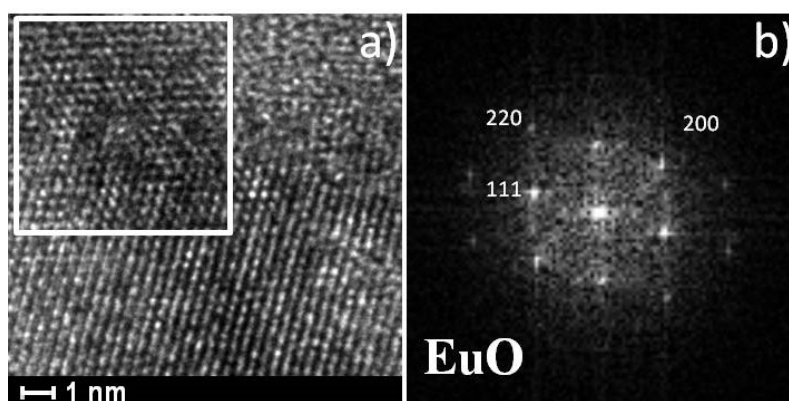


Figura 4.6: a) Imagen HRTEM de una zona de la lámina. b) Patrones de difracción obtenidos mediante análisis FFT de la zona remarcada en blanco de la imagen HRTEM presentada en a).

figura 4.7 b) se corresponde con la figura 4.7 a), una vez filtrada mediante análisis FFT. Las zonas verdes se corresponden con los planos (220) y (200) del EuO, las zonas azules con los planos (222) del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y las zonas marrones con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En la figura 4.7 c) se representan varias zonas. Mediante esta figura, se pretende mostrar los efectos producidos por el haz de electrones cuando no se utilizan unas condiciones adecuadas para preservar la estructura del material bajo estudio. Las zonas marcadas en azul se corresponden con un patrón de Moiré. La formación de patrones de Moiré (bandas producidas por la interferencia de dos o más planos cristalinos, unos encima de otros, en la misma zona) se produce tras la exposición a la irradiación, generando zonas cristalinas superficiales de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Los patrones de Moiré sólo pueden formarse cuando las nanoláminas están apiladas a distancias del orden de las fuerzas de Van der Waals, ya que para que se forme la interferencia, las nanoláminas tienen que estar en la misma trayectoria de los electrones y por tanto tener un espesor prácticamente bidimensional [112, 113]. En concreto, se encontró que tras un minuto de irradiación, empiezan a formarse patrones de Moiré. Es por esto por lo que, como se comentó anteriormente, se trabajó con exposiciones cortas y con baja densidad de electrones. La zona remarcada en blanco, y ampliada a la derecha en la figura 4.7 d), corresponde al plano (200) del EuO donde se resuelven los planos interatómicos en alta resolución, obteniéndose una distancia interplanar de  $2.58\text{\AA}$  (valor teórico de  $2.57\text{\AA}$ ). A la vista de los resultados y teniendo en cuenta que, mediante el análisis por XRD no

se observaba ninguna contribución del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en fase cúbica, podemos concluir que la presencia del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  cúbico se debe a la irradiación electrónica anteriormente comentada.

Por otro lado, los resultados son consistentes con la formación nanocristalina del EuO aunque puedan contener áreas con exceso de oxígeno en estado amorfo ( $\text{EuO}_x$  con  $x > 1$ ). De hecho, en las áreas policristalinas, los límites de grano (delimitados por planos compactos), pueden actuar como centros de nucleación para el oxígeno. La irradiación del haz de electrones se lleva a cabo en vacío ( $10^{-7}$  mbar) de modo que la contribución del oxígeno del entorno es despreciable. Es por esto que la formación de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tras la irradiación sólo puede explicarse por la presencia de oxígeno en el volumen libre entre los límites de grano de la capa policristalina de EuO. Para el caso de esta muestra 3.3, el análisis de XPS mostraba una fracción porcentual del europio en el estado  $3+$  del 37.5 %, lo cual concuerda con los resultados aquí obtenidos.

## **4.5. Caracterización óptica**

La función dieléctrica del monóxido de europio (EuO) no ha sido revisada desde la década de los 70, donde se obtuvieron las constantes ópticas del EuO masivo, mediante el análisis de medidas de reflectancia [2]. Es más, en la actualidad, no existen estudios sistemáticos sobre las constantes ópticas para este material en su forma de lámina delgada, lo que supone que en artículos recientes sobre el EuO nanocristalino, se sigan usando las constantes ópticas del material masivo [114]. Cabe resaltar que para el caso de láminas delgadas, las medidas basadas en cambios de intensidad relativa, como las medidas de reflectancia ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ), no son tan precisas como por ejemplo, las obtenidas por elipsometría. En particular, la elipsometría es una herramienta muy poderosa que se utiliza habitualmente para determinar la estructura electrónica y la función dieléctrica de materiales tales como perovskitas semiconductoras [115–117], semiconductores orgánicos e inorgánicos [118,119], polímeros [120], metales y semimetales para aplicaciones plasmónicas [121,122], aislante topológicos [123] e incluso para materiales bidimensionales (2D) [123–126].

En esta sección, se detallan por tanto, los resultados de los análisis de las medidas de elipsometría sobre las nanoláminas depositadas de EuO, con el fin de obtener y caracterizar

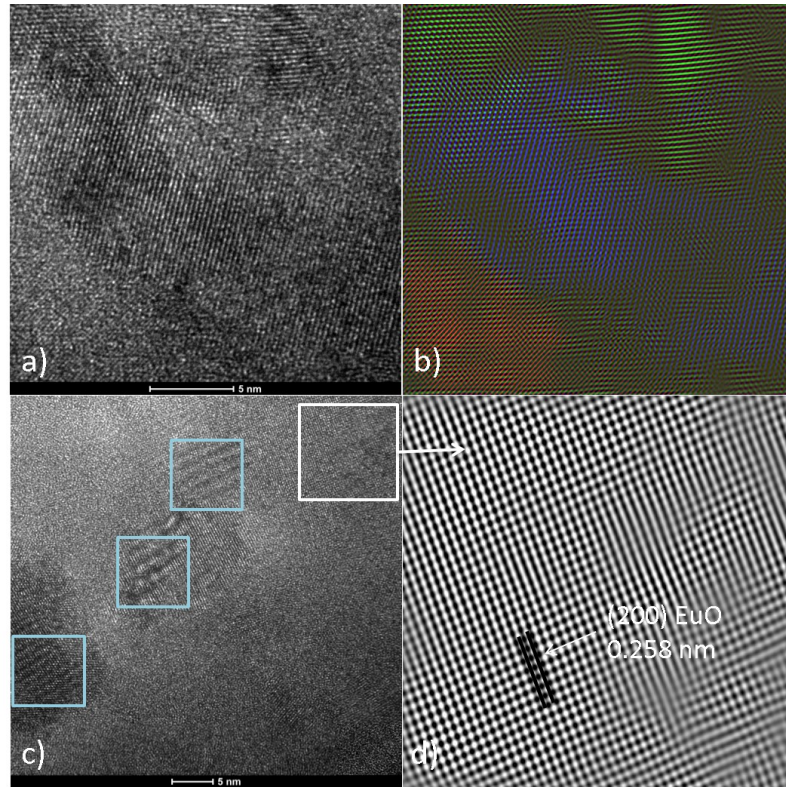


Figura 4.7: a) Imagen HRTEM de la capa de EuO. b) Imagen a) filtrada mediante análisis de FFT. Las zonas verdes se corresponden con los planos (220) y (200) del EuO, las zonas azules con los planos (222) del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y las zonas marrones con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . c) Imagen HRTEM con zonas fuertemente irradiadas enmarcadas en azul (patrones de Moiré) así como una zona débilmente irradiada recuadrada en blanco (EuO cristalino) d) Detalle en alta resolución de la capa de EuO (plano (200)) donde se observan perfectamente las distancias interplanares de los átomos.

su función dieléctrica. Este estudio aporta información nueva y relevante a la existente en la literatura, puesto que las propiedades ópticas de las nanoláminas se pueden ver fuertemente modificadas, debido a efectos de tensiones, estequiometría, tamaño de nanocrystal y otro tipo de efectos [88,127–130].

En la figura 4.8 a) y b) se representan  $\Psi$  y  $\Delta$ , respectivamente, obtenidos por elipsometría para cuatro ángulos diferentes (25, 30, 35 y 40 grados) en el rango de energías 0.7-5 eV (248 - 1770 nm) para la muestra 1.3. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas negras a los ajustes. Para obtener la función dieléctrica de la lámina de EuO



se ha considerado un modelo de 3 capas formado por el sustrato de Silicio (constantes ópticas conocidas), la lámina de EuO (constantes ópticas a determinar) y la capa protectora superior de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (constantes ópticas conocidas), tal y como se muestra esquemáticamente en la figura 4.8 a). Las constantes ópticas del Silicio se tomaron de la literatura y las de la alúmina de la base de datos de Woollam [131]. Hay que tener en cuenta que, en otros trabajos, para proteger la capa de EuO de la oxidación, en lugar de la capa de alúmina se usan capas metálicas, como por ejemplo oro (Au) o platino (Pt) [56,83,132]. En nuestro caso, la elección de la capa de alúmina (transparente para espesores pequeños) permite una caracterización óptica de la película de EuO que, con una capa metálica se haría imposible, debido a la fuerte absorción de la misma. Con el objetivo de tener modelos físicamente admisibles, la función dieléctrica de la lámina de EuO se ha modelado bajo consistencia Kramer-Kroning, es decir, la parte real e imaginaria de la función dieléctrica compleja no son independientes y están ligadas mediante las ecuaciones de Kramer-Kroning. Los ajustes se muestran mediante las líneas negras continuas dando como resultado un error cuadrático medio, ECM= 1.44, lo que da cuenta de la enorme bondad del ajuste.

En general, el modelo utilizado para realizar el ajuste de los datos, está compuesto por varios osciladores que representan las diferentes transiciones electrónicas posibles, entre los diferentes niveles de energía del EuO. En la figura 4.8 d) se representa la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja  $\epsilon_2$  deconvolucionada por los diferentes osciladores utilizados. La absorción de las láminas de EuO se puede ajustar por la suma de 3 funciones (osciladores) que describen su respuesta óptica en el infrarrojo, visible y ultravioleta. Estas funciones dan cuenta de la absorción de luz en diferentes transiciones electrónicas desde la banda de valencia (BV) 4f a la banda de conducción (BC) 5d y 6s [2]. La banda de absorción más intensa, centrada en 2.2 eV, corresponde a la transición indirecta  $4f \rightarrow X_3$  [2]. Esta contribución es conocida como “excitón magnético” debido a la fuerte componente de espín de los electrones situados en la capa electrónica 4f [133]. La transición excitónica se ajusta perfectamente mediante un modelo de Cody-Lorentz donde sólo exista contribución de la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja (absorción), si la energía de fotón es mayor que la energía de la banda prohibida. El modelo de Cody-Lorentz es un modelo muy utilizado en elipsometría para láminas nanocristalinas semiconductoras [116,134]. Por otro lado, en la región VIS-UV, la absorción se puede ajustar mediante funciones gaussianas (gaussiano 1 y 2 en la figura 4.8 d)). Ambas contribuciones corresponden a transiciones

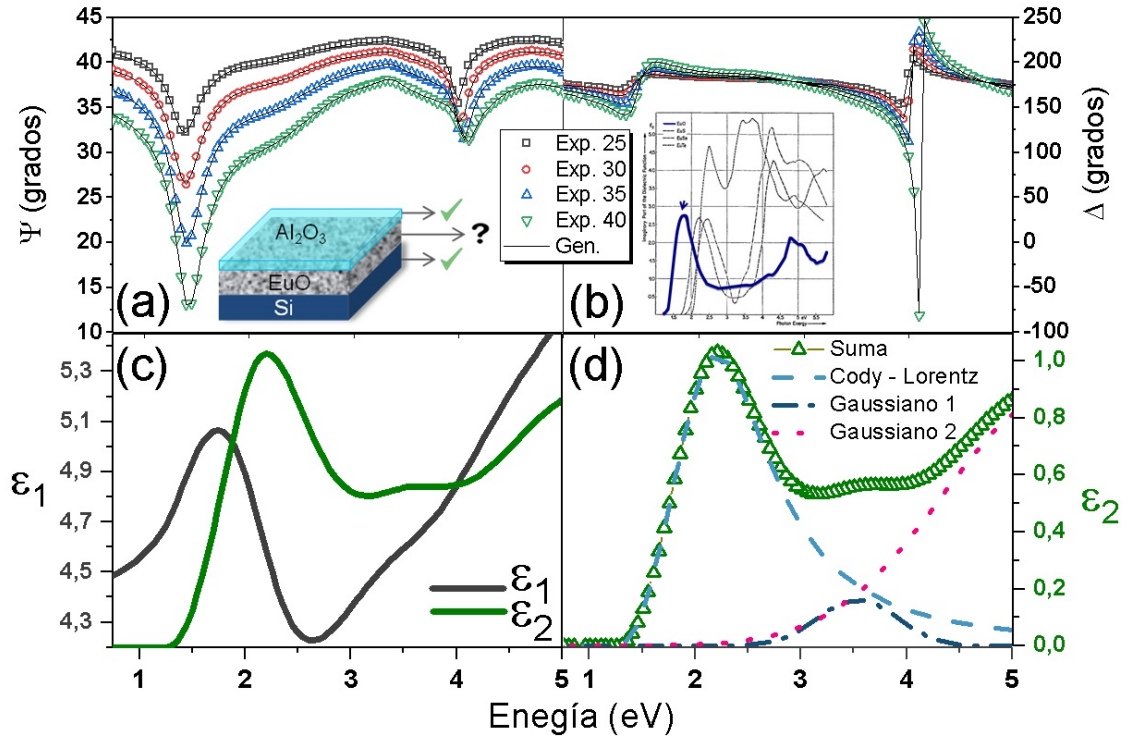


Figura 4.8: a)  $\Psi$  y b)  $\Delta$  obtenidos por elipsometría a cuatro ángulos diferentes (25, 30, 35 y 40 grados) en el rango de 0.7 - 5 eV (250 - 1770 nm) para la muestra 1.3. Los puntos corresponden a los datos obtenidos y las líneas negras a los ajustes. La figura interior en b) es la parte imaginaria del EuO masivo publicado en [2] c) Función dieléctrica compleja, parte real ( $\epsilon_1$ ) y parte imaginaria ( $\epsilon_2$ ) obtenidas tras los ajustes de elipsometría. d) Parte imaginaria ( $\epsilon_2$ ) obtenida mediante la suma de las funciones Cody-Lorentz y gaussianas.

directas, esto es, la  $4f \rightarrow \Gamma_1$  (centrada en 3.5 eV) y la  $4f \rightarrow \Gamma_{25'}$  (centrada en 5.4 eV) [2]. Llegados a este punto, es importante tener en cuenta que la transición indirecta  $4f \rightarrow X_3$  se considera la más relevante desde el punto de vista óptico, sin embargo, en fenómenos de transporte magnético, la transición directa  $4f \rightarrow \Gamma_1$  es la que da cuenta de los electrones minoritarios (espín abajo) por debajo de la temperatura de Curie [72]. Es necesario por tanto enfatizar que nuestras medidas de elipsometría son muy sensibles a esta transición directa, incluso teniendo en cuenta que estamos a temperatura ambiente.

En la figura 4.8 c) se representa la función dieléctrica compleja, parte real ( $\epsilon_1$ ) y parte

imaginaria ( $\epsilon_2$ ), obtenida por los ajustes de elipsometría. Para la parte real, fue necesario añadir al modelo una función de Cauchy no dispersiva (sin absorción). En general, los valores de  $\epsilon_2$  obtenidos están de acuerdo con los publicados para la función dieléctrica del EuO masivo obtenido en 1974 por G. Güntherodt et al. (inserción en la figura 4.8 b)) [44], sin embargo existen diferencias notables. Por un lado, los valores de  $\epsilon_2$  son algo más bajos y la energía de la banda prohibida está desplazada al azul (mayores energías) con respecto a la del EuO masivo obtenido por G. Güntherodt et al. Estos fenómenos serán discutidos con detalle más adelante en esta misma sección.

En la tabla 4.4 se presenta la matriz de correlación obtenida por el método Montecarlo para evaluar la correlación entre los 3 osciladores (cody-Lorentz, gaussiano 1 y gaussiano 2) utilizados. Las variables “Amp” y “En” representan la amplitud y la energía de centrado, respectivamente. Se considera una dependencia lineal para el caso de valores mayores o iguales (en valor absoluto) a 0.95 (margen de un 5 % de confianza en estadística). Como se puede observar en la tabla 4.4, los valores diagonales de la matriz de correlación (mismo parámetro frente a sí mismo) tienen un valor de “1”. Por otro lado, los valores cruzados están muy por debajo de 0.95 mostrando la no dependencia lineal de los parámetros de los osciladores.

	Amp-G2	Amp-G1	Amp-CL	En-CL	En-G1	En-G2
Amp-G2	1	0.208	-0.486	-0.093	0.071	0.559
Amp-G1	0.208	1	-0.341	-0.184	0.241	0.566
Amp-CL	-0.486	-0.341	1	0.125	0.249	-0.101
En-CL	-0.093	-0.184	0.125	1	0.271	0.131
En-G1	0.071	0.241	0.249	0.271	1	0.676
En-G2	0.559	0.566	-0.101	0.131	0.676	1

Tabla 4.4: Matriz de correlación obtenida por el método Montecarlo para los parámetros “amplitud” y “energía de centrado” para las funciones usada por el modelo de elipsometría: CL = cody-lorentz, G1 = gaussiano 1 y G2 = gaussiano 2.

En la figura 4.9 se representan las medidas de elipsometría en el rango 0.7 - 5 eV (248 - 1770 nm) para las muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53. El rango de medida cubre parte del ultravioleta cercano, el visible y el infrarrojo cercano. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas negras a los ajustes proporcionados por el modelo de elipsome-

tría. A simple vista, se observan las oscilaciones debidas a los fenómenos de interferencia entre las distintas intercaras (silicio - lámina de EuO, lámina de EuO - alúmina). Recordemos que las muestras 1.3, 3.3 y 53 tienen un espesor aproximado de 100 nm mientras que la muestra 7.3 tiene 164 nm. Las medidas fueron realizadas a varios ángulos (con un mínimo de tres) en pasos de 0.05 eV y con autorretardador.

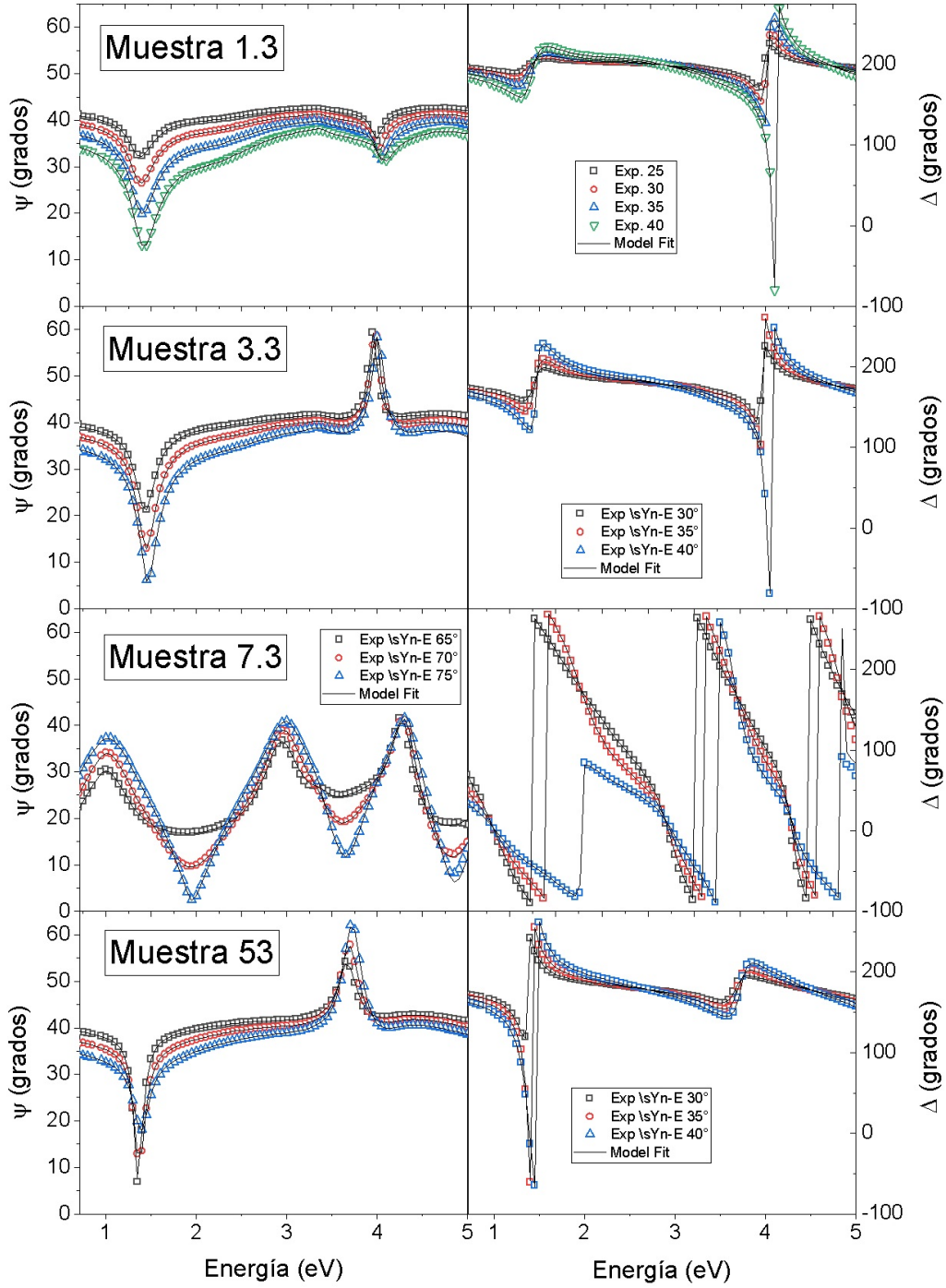


Figura 4.9: Espectros para los parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$  obtenidos por elipsometría a diferentes ángulos en el rango de energías 0.7-5 eV (248 - 1770 nm) para la muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53. Los puntos corresponden a los datos experimentales obtenidos y las líneas negras a los ajustes proporcionados por el modelo de elipsometría.

En la figura 4.10 se representan los índices de refracción en el rango 900 - 1700 nm (0.7 - 1.37 eV) obtenidos a partir de las medidas de elipsometría. En general, se observa que a medida que incrementamos la presión base, el índice de refracción disminuye. Este fenómeno se atribuye a la incorporación de oxígeno en las láminas, tal y como reflejaban los resultados de XPS para las muestras crecidas para valores superiores a  $1.3 \times 10^{-7}$  mbar. Según los análisis de XPS, la muestra 1.3 es completamente estequiométrica (EuO). Por otra parte, para las muestras crecidas a mayores presiones, esta incorporación de oxígeno (zonas de  $\text{EuO}_x$  con  $x > 1$ ), se produce en las fronteras de grano de los nanocristales de EuO, según el análisis de HRTEM. Los resultados de la figura 4.10 demuestran que se puede modificar el índice de refracción de las láminas de EuO (y por tanto la respuesta óptica) desde 2.28 hasta 2.19 (para una longitud de onda de 1500 nm) modificando la presión base en la cámara de depósito, i.e la cantidad de oxígeno en el volumen libre entre los nanocristales de EuO.

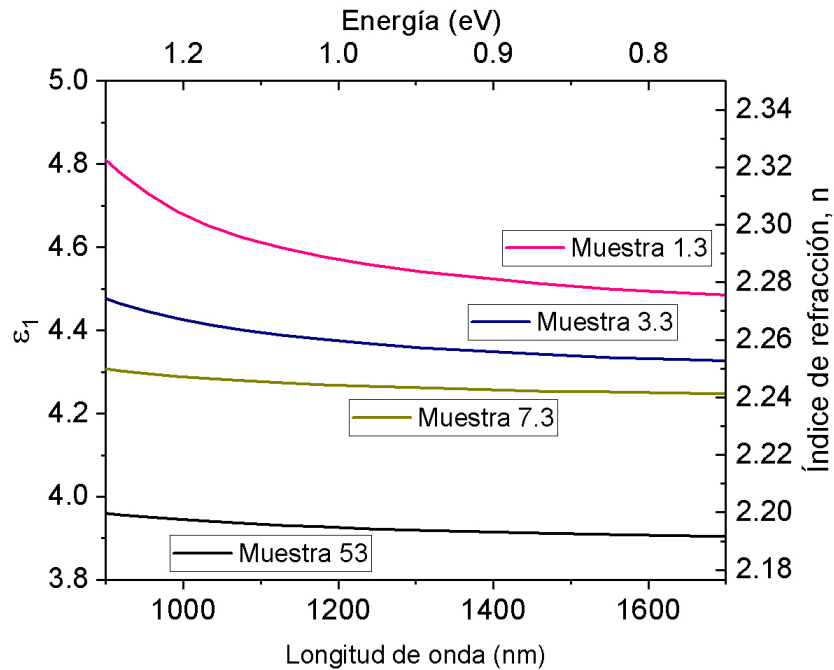


Figura 4.10: Índices de refracción obtenidos tras los ajustes proporcionados por el modelo de elipsometría para las muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53.

En la figura 4.11 se representa la función dieléctrica compleja,  $\epsilon_1$  (a) y  $\epsilon_2$  (b) para las muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53 obtenida mediante elipsometría en el rango de energías 0.7 - 5 eV

(248 - 1770 nm). Se observa una modificación de la función dieléctrica compleja en función de la presión base y, por tanto, en función de la incorporación de oxígeno. Para la muestra 1.3 en la figura 4.11 a) se observa una fuerte dispersión anómala para  $\epsilon_1$  en el rango 1.5-2.5 eV, mientras que para la muestra 53 (25 % EuO y 75 %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), la dispersión anómala se desplaza al ultravioleta y es mucho menor. Por otro lado, las muestras crecidas a presiones intermedias, 3.3 y 7.3 presentan estados intermedios, es decir, la dispersión anómala va bajando en intensidad a la vez que se desplaza hacia energías mayores. Esta tendencia se repite para  $\epsilon_2$  representado en la figura 4.11 b). Es decir, mientras que se observa una absorción clara en el visible (1-3 eV) para la muestra 1.3, la muestra 53 presenta una respuesta dieléctrica en el espectro visible sin absorción hasta la región ultravioleta (4 eV). Al igual que para  $\epsilon_1$ , las muestras crecidas a las presiones intermedias, 3.3 y 7.3, presentan estados intermedios, es decir, la absorción va bajando en intensidad a la vez que se desplaza hacia energías mayores.

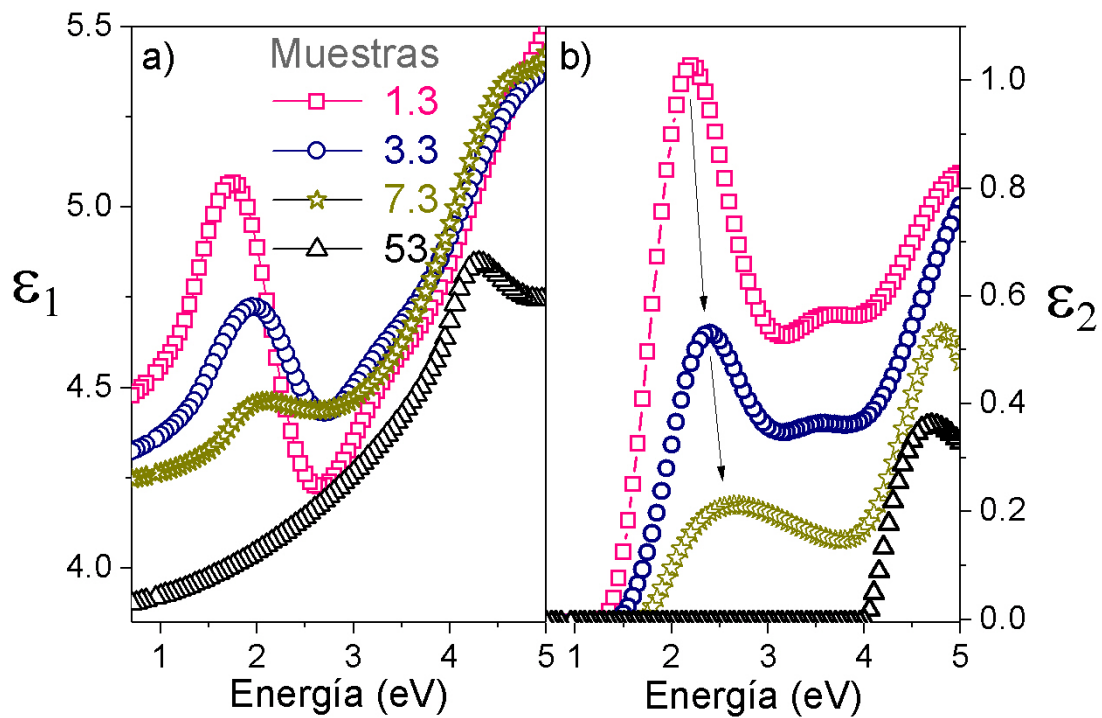


Figura 4.11: Función dieléctrica compleja a)  $\epsilon_1$  y b)  $\epsilon_2$  obtenida mediante los ajustes por elipsometría para las muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53.

Tal y como se comentó previamente al inicio de esta sección, la banda de absorción más intensa, centrada en 2.2 eV (para la muestra 1.3), corresponde a la transición indirecta  $4f \rightarrow X_3$  [2]. Esta contribución (excitón magnético) es una característica fundamental del EuO [133]. Las medidas de elipsometría para las muestras de EuO nanocrystalinas crecidas por PLD muestran un desplazamiento de la banda de energías prohibidas al azul con respecto al EuO masivo. En la figura 4.12 se muestra una ampliación de la figura 4.11 b) para valores de  $\epsilon_2$  cercanos a 0. En esta figura se representa la energía a partir de la cual la lámina semiconductora de EuO empieza a absorber (banda de energías prohibidas). En concreto, la muestra 1.3 presenta un desplazamiento al azul en el valor de esta banda de 0.12 eV. Teniendo en cuenta que la estequiometría de esta muestra es perfecta según el análisis de XPS, este fenómeno apunta a un confinamiento cuántico del excitón magnético para tamaños de nanocrystal de 5-6 nm según el análisis de rayos X [6, 135].

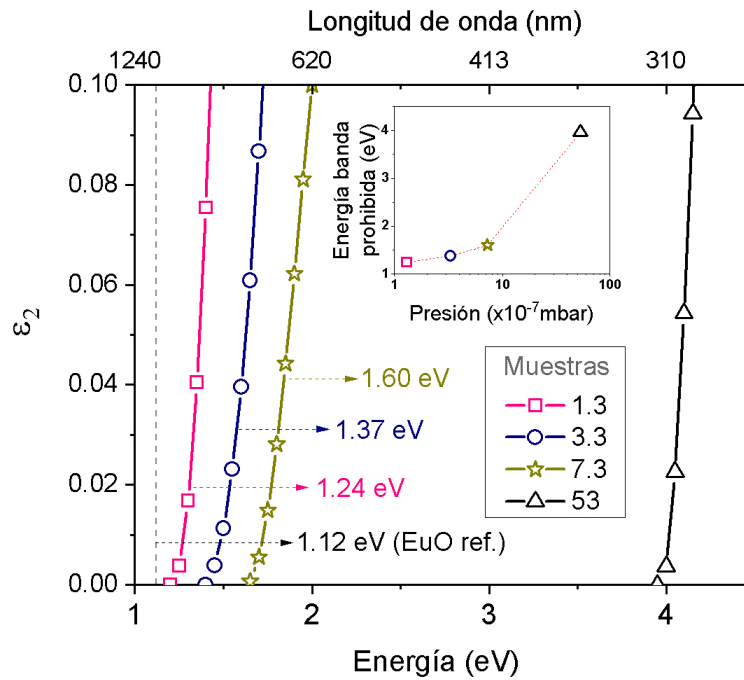


Figura 4.12: Ampliación de la figura 4.11 b) para valores de  $\epsilon_2$  cercanos a 0 de las muestras 1.3, 3.3, 7.3 y 53 junto con los valores obtenidos para la banda de energías prohibidas. En la inserción se representa cómo varía la energía de la banda prohibida en función de la presión base en la cámara de depósito (en escala logarítmica).

Las láminas de EuO de este trabajo tienen estructura nanocrystalina, y por tanto,



el confinamiento cuántico se produce en tres dimensiones, teniendo una geometría de tipo punto cuántico, es decir, un nanocrystal de EuO. Por otro lado, dado que según el análisis de rayos X no se aprecian diferencias en los tamaños de los nanocristales en función de la presión base en la cámara de depósito, el confinamiento cuántico no puede explicar el desplazamiento al azul de la energía de la banda prohibida a medida que aumentamos la presión base. Este fenómeno, se atribuye pues al aumento de oxígeno en las láminas, tal y como se desprende de los resultados de XPS. Es más, de los análisis de HRTEM se desprende que el oxígeno se incorpora en el volumen libre que se encuentra entre los nanocristales de EuO, estando en contacto con la superficie de los mismos. La incorporación de oxígeno en la superficie de nanocristales tiene fuertes consecuencias, ya que modifica la concentración de portadores de carga, afectando, por lo tanto, a las propiedades electrónicas, magnéticas e iónicas [104–106]. En nuestro caso, la incorporación de oxígeno modifica la energía de la banda prohibida efectiva de las láminas depositadas, demostrando que es posible funcionalizar el material desde el punto de vista óptico.

## **4.6. Caracterización magnética**

Las medidas de magnetismo en función de la temperatura (300 - 2 K) se realizaron con un magnetómetro SQUID comercial (Quantum Design, MPMS-XL5), tal y como se detalló en la sección experimental.

En la figura 4.13 a) se representa la magnetización de la muestra 1.3 en función de la temperatura según las medidas ZFC (del inglés “Zero Field Cooling”), FC (del inglés “Field Cooling”) y FH (del inglés “Field Heating”) (ver sección experimental). Se puede observar cómo aparece un pico pequeño de bloqueo en la medida ZFC (línea roja) a la temperatura de  $\approx 6$  K (la magnetización sube para luego bajar). Este fenómeno podría ser debido a dos causas: 1) un comportamiento superparamagnético o 2) la existencia de diferentes fronteras de dominio magnético que se alinean a baja temperatura, estando desalineadas a temperaturas mayores. Este último fenómeno, concuerda con una estructura policristalina, donde cada dominio magnético puede estar aleatoriamente orientado a alta temperatura. Éste es el caso de las muestras depositadas en este trabajo. Si nos fijamos ahora en la figura 4.13 b), se puede observar que, por debajo de 66 K, la muestra comienza a volverse magnética. La temperatura de Curie para el EuO es de  $\approx 69$  K [70], estando, por tanto,

muy cerca del valor esperado. Aún así, la subida de la respuesta magnética es progresiva con un cambio más abrupto por debajo de  $\approx 40$  K, lo que podría estar relacionado con el tamaño de los nanocristales (5-6 nm). Müller et al. estudiaron la dependencia de las propiedades magnéticas, en función del espesor de láminas delgadas de EuO (en el rango 1-6 nm). Los resultados, mostraron una reducción de la saturación de la magnetización por efectos de confinamiento, así como un descenso de la temperatura de Curie cuando se reduce el espesor de las láminas [136].

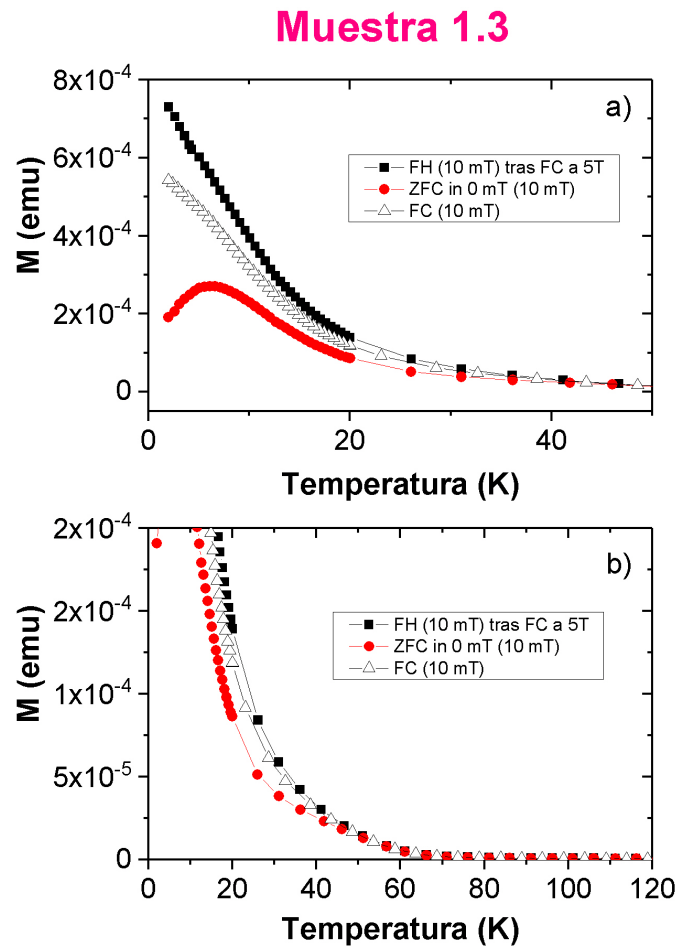


Figura 4.13: Magnetización de la muestra 1.3 en función de la temperatura a) (0 - 50 K), b) (0 - 120 K) según las medidas ZFC, FC y FH comentadas en la sección experimental. En b) el eje y ha sido ampliado para poder observar el cambio de la magnetización cerca de la temperatura de Curie.

En la figura 4.14 se representan medidas de la magnetización en función del campo aplicado para la muestra 1.3. La curva de histéresis ampliada, figura 4.14 b), muestra que las láminas delgadas se comportan como ferromagnéticas para una temperatura de 2K (como cabe esperar por debajo de la temperatura de Curie). Sin embargo, debido al tamaño de los nanocristales, éstos podrían bloquear el ferromagnetismo para convertirlo en superparamagnetismo, tal y como se comentó anteriormente. Para averiguar, por tanto, si la muestra se comporta como ferromagnética o paramagnética, se procedió a ajustar la curva de magnetización mediante la función de Langevin (figura 4.14 a) y b), curva en azul). De dicho ajuste se obtiene un resultado de  $70 \mu_B$  de momento magnético efectivo, no coincidiendo con el ciclo de histéresis, por lo que se descarta el comportamiento superparamagnético. En la figura 4.14 b) se representa la curva de histéresis ampliada en el eje X (campo aplicado). La láminas de EuO se comportan como paramagnéticas a 300 K y como ferromagnéticas por debajo de la temperatura de Curie (66 K). Para cuantificar el momento magnético efectivo por átomo de Eu, se realizaron medidas de RBS para obtener la densidad de las láminas. Los resultados proporcionaron una densidad de  $2.17 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ . A través del cálculo realizado, se obtiene una magnetización de saturación de  $4.06 \mu_B$  por átomo de Eu (valor teórico  $7 \mu_B$ ). La diferencia entre el valor obtenido y el teórico se atribuye a varios fenómenos: i) las muestras presentaban oxidación en los bordes debido al corte realizado; ii) la magnetización de saturación de los nanocristales es menor debido a los efectos de frontera de dominio [137]; iii) efectos de confinamiento estudiados por Müller et al. [136]. Cabe destacar que Müller et al. sólo tiene confinamiento en una dimensión (espesor de las láminas), mientras que la estructura de las láminas depositadas en este trabajo es nanocristalina (confinamiento en 3 dimensiones), por lo que los efectos deberían ser mayores. Por otro lado, se obtiene un campo coercitivo de 12 mT (120 Oe). Este valor es indicativo de la alta calidad magnética de las láminas. Un resultado excelente, si lo comparamos por ejemplo, con dos de los trabajos de referencia en el crecimiento de EuO. Concretamente, Marioser et al. obtienen un valor bastante más bajo de 50 Oe [56]. Por otro lado, Caspers et al. obtienen un valor de 100 Oe [82]. Este excelente resultado para el campo coercitivo nos hace pensar, que efectivamente, la magnetización de saturación calculada anteriormente ( $4.06 \mu_B$ ) sería mayor si se descontaran los efectos de oxidación de los bordes.

En la figura 4.15 se representan los ciclos de histéresis para las muestras 1.3, 3.3 y 53.

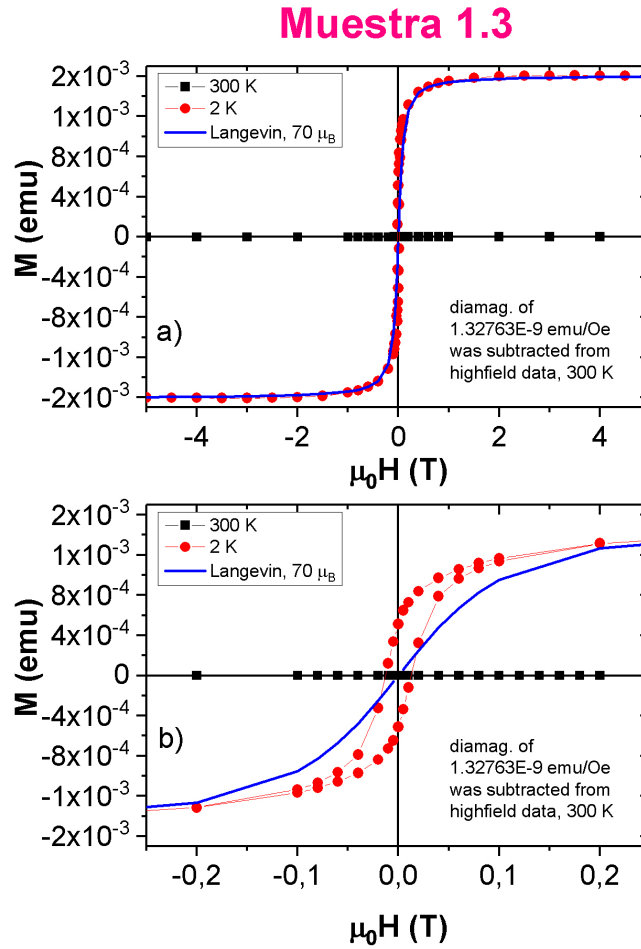


Figura 4.14: a), b) Ciclos de histéresis de la muestra 1.3 en función del campo aplicado. La curva en azul representa el ajuste mediante la función de Langevin. La muestra presenta una respuesta ferromagnética con un campo coercitivo de 12 mT.

Se observa una clara dependencia de las propiedades magnéticas de la lámina con respecto a la presión base en la cámara de depósito. La muestra 3.3 presenta un comportamiento ferromagnético, al igual que la muestra 1.3. En el caso de la muestra 3.3, el campo coercitivo disminuye hasta un valor de aproximadamente 7 mT (70 Oe). Este valor sigue siendo aún más grande que el publicado por Marioser et al. (50 Oe) para láminas puras de EuO [56], lo que sigue dando cuenta de la calidad de las láminas de EuO depositadas en este trabajo. Por último, en la muestra crecida a la presión de 53 no se observa ningún ciclo de histéresis, aunque sí una dependencia paramagnética en función del campo aplicado, tal y como se observa en la figura interior.

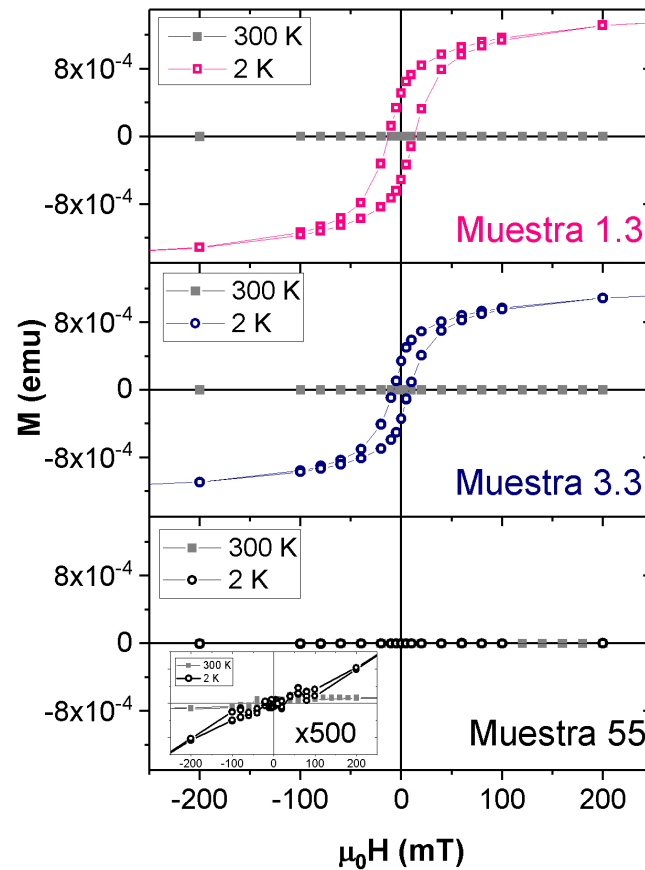


Figura 4.15: Ciclos de histéresis para las muestras 1.3, 3.3 y 53. Las muestras 1.3 y 3.3 presentan una respuesta ferromagnética con campos coercitivos de 12 mT y 7 mT, respectivamente. Por el contrario, la muestra 53 presenta un comportamiento paramagnético (figura interior ampliada 500 veces).

## 4.7. Conclusiones

En resumen, en este capítulo se estudia cómo se modifican las propiedades ópticas y magnéticas de láminas de  $\text{EuO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.5$ ) depositadas en función de la presión base en la cámara de depósito. En concreto, se demuestra que es posible obtener láminas nanocristalinas de  $\text{EuO}$  a partir de un blanco de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , en vacío ( $\approx 10^{-7}$  mbar) y a temperatura ambiente mediante PLD. Este nueva metodología permite depositar  $\text{EuO}$  de una forma más simple y eficiente, puesto que evita tener que disponer de sistemas de ultra-alto-vacío (UHV), no se necesitan blancos puros de Europio metálico (más difíciles de fabricar y sinterizar), no se necesitan presiones parciales de oxígeno, así como tampoco, calentamiento durante el proceso de crecimiento. El éxito del proceso se basa en aprovechar el fenómeno (“a priori” negativo) de pérdida de oxígeno que se produce en el proceso de ablación por PLD al crecer óxidos. Mediante este proceso, aproximadamente un 50 % del oxígeno del blanco no llega al sustrato, y por tanto, no se incorpora a la lámina delgada. La presión de base en la cámara de crecimiento resulta ser un parámetro clave para obtener el  $\text{EuO}$ , siendo posible modificar la estequiometría del mismo mediante el control de esta variable de proceso, controlando así su respuesta tanto óptica como magnética. Los resultados aquí obtenidos, permiten por tanto, fabricar láminas nanocristalinas de  $\text{EuO}$  con respuesta funcionalizada, para su integración en dispositivos electro-ópticos, así como espintrónicos.

Como conclusiones más importantes de este capítulo se pueden destacar:

- Los resultados de XPS muestran cómo, a medida que se incrementa la presión base, se incrementa también la cantidad de oxígeno presente en las láminas. En concreto, se encuentran unas fracciones relativas porcentuales de 2.72 %, 13.52 %, 37.54 % y 75.34 %, para las muestras crecidas a las presiones de 1.3, 2.1, 3.3 y 53, respectivamente. Para la muestra crecida a 1.3, el espectro de alta resolución del nivel nuclear  $\text{Eu}4d$ , no muestra trazas de europio en el estado  $3+$ , por lo que la muestra depositada se considera con una composición química de  $\text{EuO}$  perfectamente estequiométrica.
- La caracterización mediante XRD muestra cómo a medida que aumentamos la presión base, se inhibe la formación de nanocristales de  $\text{EuO}$ , así como se fomenta la aparición de nanocristales monoclinicos de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Los espectros de XRD muestran los planos cristalinos del  $\text{EuO}$  para las orientaciones (111) y (220). Para presiones

mayores de 7.3, desaparece el pico del EuO (220) coincidiendo con un aumento de los nanocristales de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . A partir de la ecuación de Scherrer se calcularon los tamaños de nanocristal estando del orden de los 5-6 nm. Por otro lado, se aprecia un desplazamiento del pico (220) del EuO a mayores ángulos a medida que aumentamos la presión de crecimiento. Este desplazamiento se asocia a la incorporación de excesos de oxígeno que modifican la distribución de carga sobre la superficie del nanocristal.

- Los datos proporcionados por HRTEM para la muestra 3.3, demuestran una estructura nanocristalina en las láminas depositadas. Se observan claramente los planos cristalinos del EuO. Concretamente, las imágenes de alta resolución muestran una distancia entre los planos atómicos del EuO (200) de 2.58 Å, prácticamente idéntico al valor teórico de 2.57 Å. Por otro lado, la formación de patrones de Moiré tras exposiciones prolongadas, y por tanto de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  cúbico, sólo puede explicarse mediante la presencia de oxígeno en la superficie de los nanocristales de EuO.
- Se ha desarrollado un modelo que permite obtener la función dieléctrica de láminas de EuO depositadas en función de la presión base, siendo una de las herramientas más útiles para la caracterización de las láminas. La interpretación y análisis de la función dieléctrica permite identificar la banda de energías prohibidas de las láminas de  $\text{EuO}_x$ . La banda de energías prohibidas puede ser modificada mediante la variación en la presión base, y está asociada, por un lado al confinamiento cuántico que sufre el excitón magnético dentro del nanocristal (estructura de punto cuántico), y por otro lado, a la incorporación de oxígeno en la superficie de los nanocristales que modifican la concentración de portadores de carga, afectando, por lo tanto, a sus propiedades electrónicas. Mediante esta técnica se consigue hasta un desplazamiento de 0.48 eV al azul con respecto a la energía de la banda prohibida del EuO de referencia (1.12 eV), el mayor conseguido hasta la fecha. Los resultados son prometedores de cara a diseñar láminas de EuO con respuesta óptica funcionalizada para su integración con otros semiconductores y/o heteroestructuras.
- Las láminas de EuO crecidas en este trabajo muestran una respuesta magnética excelente en comparación con trabajos anteriores. Concretamente, la muestra 1.3 es ferromagnética con un campo coercitivo de 120 Oe. La presión resulta ser un parámetro de control de las láminas que modifica sus propiedades magnéticas. En

particular, a medida que la presión de crecimiento aumenta, el campo coercitivo disminuye y las muestras pasan de ser ferromagnéticas (1.3) a paramagnéticas (53). La muestra 3.3 presenta un comportamiento intermedio en lo que se define como una lámina semiconductor magnética diluida. Este tipo de materiales, se presenta como uno de los materiales más prometedores en los próximos años para el desarrollo de dispositivos espintrónicos.



## Parte II

# Monocapas de WSe<sub>2</sub>

## Capítulo 5

# Efectos de la calidad estequiométrica en la fotoluminiscencia de monocapas de $\text{WSe}_2$ encapsuladas por óxido de aluminio

### 5.1. Cristales bidimensionales de Van der Waals

Los denominados cristales de Van der Waals (vdW) están formados por monocapas de espesores típicos  $\approx 1$  nm, que se encuentran apiladas y acopladas entre sí mediante fuerzas de vdW. Los átomos que componen las monocapas individuales se encuentran unidos mediante enlaces covalentes, lo que permite aislar monocapas mediante exfoliación mecánica. Debido a su elevada relación área/espesor, estos materiales también se conocen como materiales bidimensionales (2D). En la actualidad, existe una amplia gama de materiales 2D presentando propiedades semi-metálicas, superconductoras, aislantes o semiconductoras. Los materiales 2D de la familia semiconductora de los dicalcogenuros metálicos de transición (TMDCs, del inglés “Transition metal dichalcogenides”) están formados por un metal de transición M (Mo, W, etc.) y un calcógeno X (S, Se, etc.) mediante la fórmula química  $\text{MX}_2$ . Presentan propiedades físicas únicas, como por ejemplo, una alta movilidad de portadores ( $250 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), banda de valencia/conducción sintonizable, fuertes

interacciones luz-materia, así como una transición de banda prohibida indirecta a directa en monocapas cristalinas, que los convierten en candidatos ideales para dispositivos optoelectrónicos y fotónicos ultracompactos [8, 138–140].

En general, los materiales semiconductores se caracterizan por tener una banda de energías prohibidas (band-gap) que representa la energía mínima requerida para excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. La absorción de un fotón de mayor energía que el band-gap, promueve un electrón desde la banda de valencia dejando un hueco positivo de la misma carga. El electrón (cargado negativamente) así como el hueco (cargado positivamente) pueden formar por atracción coulombiana pares electrón-hueco, conocidos como excitones neutros. La relajación de esta pseudo-partícula promueve el electrón de nuevo a la banda de valencia y puede ir acompañada de la emisión de un fotón mediante un proceso conocido como recombinación radiativa. En el caso de los materiales 2D, debido al fuerte confinamiento espacial de los portadores de carga, así como el reducido apantallamiento dieléctrico por interacciones de Coulomb, los electrones y los huecos están estrechamente unidos, formando excitones y complejos multi-excitónicos con energía de enlace de hasta 0.5 - 1 eV, más de un orden de magnitud superior a los pozos cuánticos bidimensionales de los semiconductores del grupo III-V [141].

Por lo tanto, la respuesta óptica de los materiales semiconductores 2D, está dominada por la recombinación radiativa de complejos excitónicos y depende en última instancia, de las diferentes interacciones con otras partículas o pseudo-partículas. Además, la gran relación superficie-volumen típica de los materiales 2D, los hace altamente sensibles al ambiente. Por ejemplo, disolventes orgánicos comúnmente utilizados como la acetona o el 2-propanol, pueden introducir involuntariamente dopado electrónico en materiales 2D [141]. Esto puede afectar a la fotoluminiscencia de los materiales modificando la densidad de electrones libres, haciendo que la recombinación de complejos de excitones cargados negativamente (en presencia de electrones en exceso) o positivamente (en presencia de huecos en exceso), domine sobre la de excitones neutros [142]. Las dinámicas excitónicas también se ven afectadas por el sustrato, principalmente debido a efectos de tensiones/estrés, transferencia de carga o efectos de apantallamiento dieléctrico [8, 143–145]. Para el caso de monocapas exfoliadas mecánicamente, estos efectos, dependen del área de contacto entre la monocapa y el sustrato, que a su vez, se ve afectada por parámetros tales como el

procedimiento de preparación, así como el tipo de cinta adhesiva utilizada [25, 146]. Es compresible, por tanto, encontrar discrepancias en diversos estudios sobre la emisión de monocapas de  $\text{WSe}_2$ , debido a inevitables diferencias de las condiciones experimentales y en la preparación de las muestras.

Con la finalidad de proteger los materiales 2D para su integración factible en dispositivos funcionales, se han explorado diferentes técnicas para su encapsulado, entre la que destaca el encapsulado con materiales dieléctricos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiN}_3$  o  $\text{SiO}_2$  [147–151]. Sin embargo, el crecimiento de un encapsulado uniforme y conforme por la técnica de depósito por capas atómicas (ALD), representa todavía una tarea desafiante, puesto que requiere que la superficie del material 2D sea pretratada o funcionalizada [27]. Los estudios sistemáticos de los efectos del encapsulado son, por tanto, a menudo, contradictorios. Por ejemplo, mientras que algunos cambios en la emisión óptica se atribuyen a la presencia de efectos de tensiones/estrés o a un posible dopado eléctrico [152, 153], otros artículos lo asocian a efectos de apantallamiento dieléctrico [154].

Es este capítulo se muestran y comparan los resultados obtenidos del encapsulado de monocapas de  $\text{WSe}_2$  por óxido de aluminio, tanto para la técnica de PLD (hasta ahora no estudiada) como para ALD (técnica de referencia).

## 5.2. Optimización del depósito de $\text{Al}_2\text{O}_3$ por la técnica de PLD

Mediante el proceso de ablación láser, el material eyectado (especies ionizadas - electrones e iones-), así como átomos neutros, alcanzan una alta energía cinética (10-100 eV) en la zona central del depósito (configuración en eje), debido a la alta direccionalidad de la pluma de ablación [10, 89]. Por lo tanto, para encapsular materiales 2D, los cuales presentan una alta fragilidad y sensibilidad a los alrededores (espesor de  $\approx 1\text{-}2$  nm), se utilizó la configuración fuera de eje en la que la muestra se coloca en una posición alejada del centro de la pluma. De este modo, se pueden evitar las especies más energéticas, y así, el posible daño del material 2D a encapsular. El material utilizado para el encapsulado fue el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dada su alta transparencia en el rango visible y su alta estabilidad tanto física como química.

Además, es bien conocido que el proceso de depósito por PLD no es muy uniforme en espesor sobre áreas relativamente grandes (centímetros). Por lo tanto, para conseguir un encapsulado uniforme, con espesor y propiedades ópticas controlados, es necesario hacer en primera instancia un estudio sistemático de estos aspectos. En particular, es deseable controlar la velocidad de depósito en una posición determinada del sustrato fuera de eje, i.e. menor dañado en el material 2D durante el proceso de encapsulado, preservando una buena calidad óptica del óxido al mismo tiempo.

### 5.2.1. Distribución espacial del depósito de $Al_2O_3$

Con el fin de evaluar la distribución espacial del depósito y calibrar la velocidad de depósito en zonas fuera de eje, se procedió a depositar  $Al_2O_3$  sobre un sustrato de Silicio monocristalino de un tamaño suficientemente grande según se muestra en la figura 5.1. Las condiciones de depósito son: energía =  $(2.0 \pm 0.2)$  [J/cm<sup>2</sup>]; frecuencia de repetición = 10 Hz; presión =  $(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  mbar; temperatura =  $(293 \pm 1)$  K.

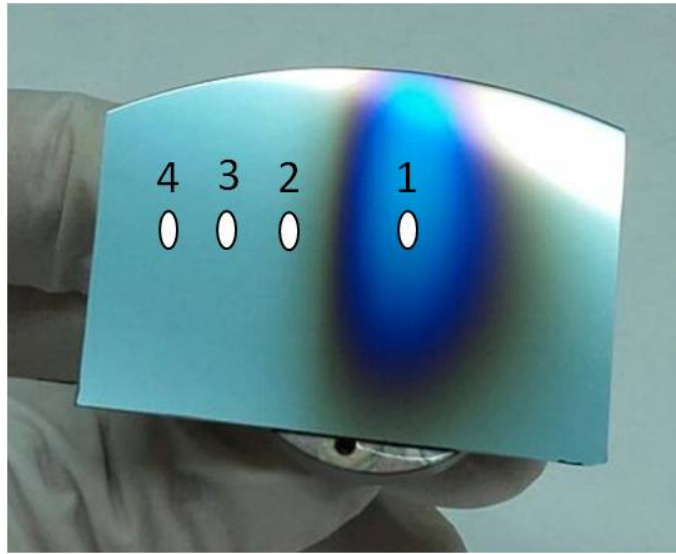


Figura 5.1: Imagen del depósito  $Al_2O_3$  sobre un sustrato monocristalino de Si. Los números representan las diferentes zonas de estudio sobre el depósito.

Como se observa en la figura 5.1, la zona 1 corresponde a la zona de mayor depósito, i.e. al centro de la pluma. Por otro lado, las zonas 2, 3 y 4 corresponden a las zonas alejadas del centro de la pluma, que están asociadas con zonas de menor velocidad en el depósito.

Por otra parte, en estas zonas se espera que la llegada de especies altamente energéticas generadas en el proceso de ablación sea mucho menor respecto al centro de la pluma, y por lo tanto, se produzca menor daño de la monocapa de  $WSe_2$ . La geometría del depósito es, en general, muy particular de cada sistema experimental. Para el caso que se presenta en esta tesis, se observó que el desgaste del blanco de ablación cambia considerablemente la geometría del depósito e incrementa la formación de partículas grandes (micrométricas) a medida que va aumentando el número de depósitos en experimentos sucesivos. Para evitar este inconveniente, cada dos depósitos de  $Al_2O_3$  se procedió a pulir el blanco de manera sistemática.

En la imagen del depósito se observan varios colores asociados a diferentes espesores del óxido en cada una de las zonas indicadas en la figura. Para evaluar la función dieléctrica de la  $Al_2O_3$  en las diferentes zonas, así como calibrar las velocidades de depósito, se hicieron medidas de elipsometría en cada una de las zonas señaladas en la figura 5.1. La alúmina amorfa fue ajustada por el modelo de  $Al_2O_3$  proporcionado por el software comercial V.A.S.E y que se basa en un modelo de Cody-Lorentz, tal y como se detalló en la sección experimental. En primer lugar, se ajustaron los datos experimentales de  $\Psi$  y  $\Delta$  en el rango del infrarrojo, donde la lámina depositada presenta una absorción nula. Esto permite obtener el espesor de la lámina dieléctrica utilizando un modelo simplificado para películas ópticamente transparentes. A continuación, manteniendo el espesor de la lámina fijo, se ajustaron los parámetros del modelo que dan cuenta de la parte real del índice de refracción complejo (IRC) para todo el espectro. Es decir, las absorciones debidas al modelo Cody-Lorentz (que dan cuenta de la parte imaginaria del índice de refracción complejo) se mantuvieron constantes para las diferentes zonas. Desde un punto de vista físico, esto implica suponer que la composición química del material permanece constante en todas las zonas. En la figura 5.2 se representan las medidas de elipsometría  $\Psi$  y  $\Delta$  (puntos), así como los ajustes obtenidos (líneas negras) para las diferentes zonas de la figura 5.1. La medidas se realizaron a los ángulos de  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  y  $75^\circ$  en el rango 0.7 - 4.5 eV en pasos de 0.05 eV. El error cuadrático medio obtenido para los ajustes es de  $ECM = 2.7$ . La bondad del ajuste puede observarse en la figura 5.2. Como conclusión, se extrae que las diferentes zonas tienen la misma absorción, y por tanto, la misma composición química. Cabe decir, que la elipsometría es muy sensible a cambios composicionales químicos [155, 156].

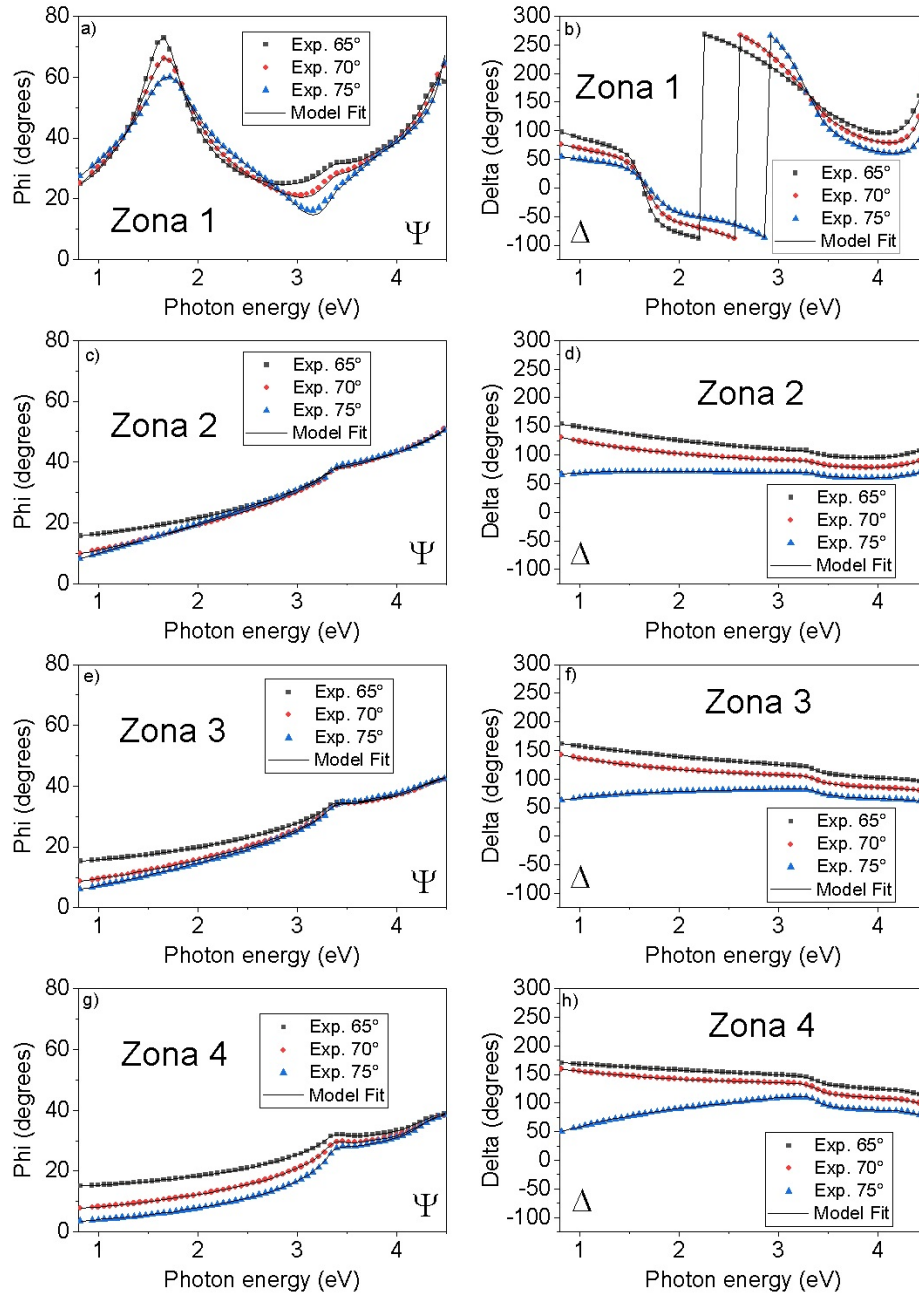


Figura 5.2: Medidas de elipsometría a  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  y  $75^\circ$  para las diferentes zonas sobre el depósito de  $Al_2O_3$  representadas en la figura 5.1.

En la tabla 5.1, se representan los espesores de la capa de  $Al_2O_3$ , obtenidos por elipsometría, para cada una de las zonas de la figura 5.2. La variación espacial de espesor con respecto a la distancia desde el centro del depósito sigue una función proporcional a

$\cos^n(\theta)$ , tal y como se explicó en la sección experimental [11, 157, 158]. Además, se han calculado las velocidades de crecimiento del depósito dividiendo el espesor obtenido para cada zona por el tiempo total de depósito.

	Zona1	Zona2	Zona3	Zona4
Espesor [nm]	$(135 \pm 1)$	$(34 \pm 1)$	$(24 \pm 1)$	$(12 \pm 1)$
Ratio [nm/s]	$(0,074 \pm 0,002)$	$(0,018 \pm 0,002)$	$(0,013 \pm 0,002)$	$(0,006 \pm 0,002)$

Tabla 5.1: *Espesor y velocidad de crecimiento de la capa de  $Al_2O_3$  para las diferentes zonas de la figura 5.1.*

Como se puede apreciar, la velocidad de depósito baja considerablemente a medida que nos alejamos del centro del mismo. Las velocidades de depósito se ajustan también a una distribución proporcional a  $\cos^n(\theta)$ , puesto que no son más que el cociente entre el espesor (que sigue una función del tipo  $\cos^n(\theta)$ ) y tiempo total de depósito (constante).

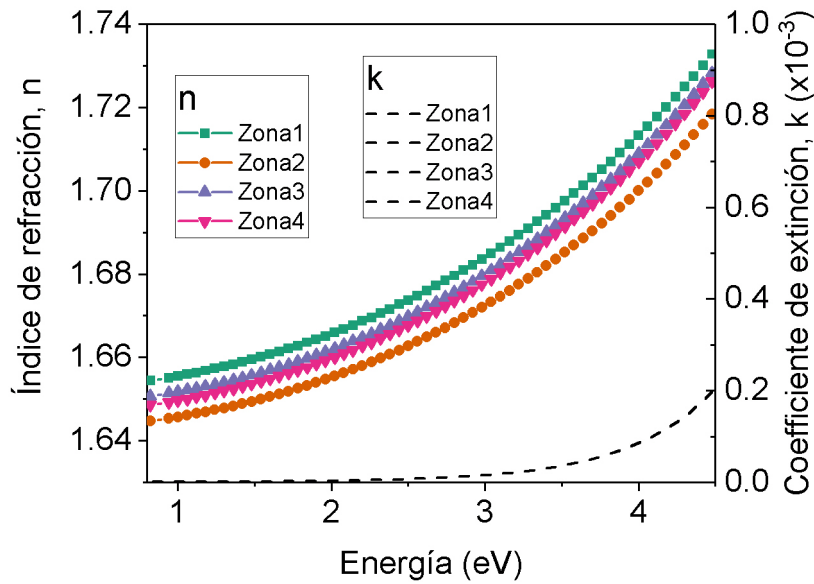


Figura 5.3: *Constantes ópticas  $n$  y  $k$  para las diferentes zonas sobre el depósito de  $Al_2O_3$  (figura 5.1).*

En la figura 5.3 se representan el índice de refracción y el coeficiente de absorción,  $n$  y  $k$  respectivamente, desde 0.8 eV hasta 4.5eV, para las diferentes zonas en el depósito



de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las constantes ópticas se obtienen a través del modelo de elipsometría, una vez realizados los ajustes (figura 5.2). Como se puede observar, los índices de refracción para las diferentes zonas son muy similares. De hecho, la diferencia máxima la encontramos entre la zona 1 y la zona 2, con un valor de 0.01 en la segunda cifra decimal del índice de refracción. Estas diferencias de valor se encuentran dentro del error experimental, por lo que desde un punto de vista óptico, las zonas tienen el mismo índice de refracción. Por otro lado, el coeficiente de absorción permanece igual para todas las zonas ( $\cong 0$ ) puesto que fue una imposición del modelo para los ajustes de elipsometría. Es decir, para todas las zonas, la lámina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es transparente en el rango 0.7 - 4 eV.

### 5.2.2. Evaluación del daño de monocapas de WSe<sub>2</sub> encapsuladas por PLD: propiedades de emisión óptica

Con el objetivo de lograr un encapsulado dieléctrico que preserve las propiedades ópticas de las monocapas de WSe<sub>2</sub> y para evaluar el daño de las monocapas debido al bombardeo por especies energéticas obtenidas durante el proceso de ablación, se analizó la emisión óptica a temperatura ambiente de monocapas encapsuladas a diferentes distancias respecto al centro de la pluma, según se muestra en la figura 5.1.

Todas las muestras fueron encapsuladas con 10 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para lo que hubo que ajustar los tiempos de depósito en función de la velocidad de crecimiento para cada posición. Para este caso, las velocidades de depósito fueron 0.0055, 0.0096, 0.0149 y 0.0308 (nm/s). Cabe destacar que estas velocidades son diferentes que las presentadas en el apartado anterior. Esto es debido a que estos experimentos se realizaron en otra cámara de depósito presentando por tanto el experimento, una geometría diferente. Esto supuso realizar un nuevo depósito previo de calibración.

Los experimentos de micro-fotoluminiscencia fueron realizados mediante el sistema experimental que se ha desarrollado durante esta tesis y que se describió en la sección experimental. Para la excitación de las monocapas se usó un láser de Titanio-zafiro sintonizado a una longitud de onda de 532 nm. En la figura 5.4 a) se muestra la fotoluminiscencia para las monocapas de WSe<sub>2</sub> encapsuladas y sin encapsular, mientras que en b) se representan la intensidad de fotoluminiscencia y el desplazamiento relativo del pico de fotoluminiscencia respecto a la monocapa sin encapsular. Como se puede observar, a medida que nos apro-

ximamos al centro del depósito, la señal de la fotoluminiscencia va perdiendo intensidad hasta llegar a ser prácticamente nula (figura 5.4 a)). Como se comentó al inicio de este capítulo, la señal de fotoluminiscencia de la monocapa sin encapsular, con un dopado eléctrico bajo y a temperatura ambiente, tiene una contribución dominante del excitón neutro  $X^0$  a una energía de  $E_{X^0} = 1.661 \pm 0.005$  eV. Por otro lado, en la figura 5.4 a) se observa un ensanchamiento del pico de PL y en b) un desplazamiento hacia energías menores a medida que nos aproximamos al centro del depósito, a la vez que una disminución de la intensidad, como se comentó anteriormente.

Esto se atribuye a la implantación de especies energéticas generadas en el proceso de ablación, las cuáles pueden crear estados intermedios en la banda de energías prohibidas del material [159]. Este resultado indica que, el depósito de óxidos por PLD, podría usarse para producir de forma controlada defectos inducidos por impacto iónico que a baja temperatura se comporten como emisores de fotones individuales para aplicaciones en tecnologías de computación cuántica [160].

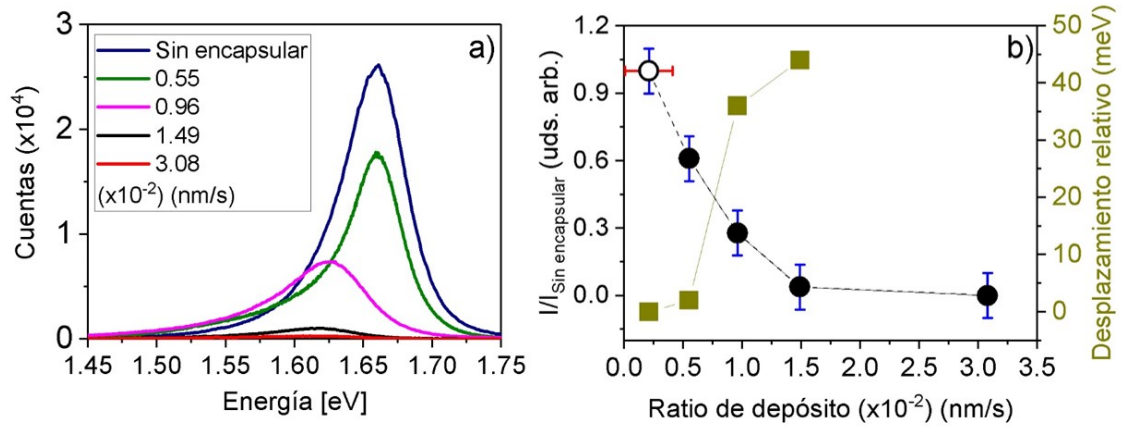


Figura 5.4: a) Micro-fotoluminiscencia de monocapas de WSe<sub>2</sub> encapsuladas con 10 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes velocidades de crecimiento (posiciones respecto al centro de la pluma de ablación). b) Intensidad de fotoluminiscencia relativa y valores de desplazamiento relativo respecto a una monocapa de referencia sin encapsular.

En base a estas observaciones, resulta más conveniente realizar el proceso de encapsulado colocando la muestra a distancias lo más alejadas posible al centro del depósito (centro de la pluma de ablación). En los trabajos que se presentan en este capítulo, esta distancia

fue fijada en la zona donde la velocidad de crecimiento del óxido es de aproximadamente 0.0055 nm/s.

### 5.3. Morfología superficial de las monocapas de WSe<sub>2</sub> encapsuladas

Tal y como se mencionó al inicio del capítulo, la finalidad del trabajo consiste en realizar un estudio comparativo entre el encapsulado por las técnicas de PLD y ALD. En particular, para que el crecimiento de una monocapa de óxido tenga lugar mediante la técnica ALD, es necesario que existan centros de nucleación repartidos sobre la superficie del sustrato sobre el que se deposita el material. En estos puntos de nucleación, que vienen dados por defectos y/o enlaces libres en la superficie del sustrato, tiene lugar la disociación de los precursores utilizados (TMA y H<sub>2</sub>O para el caso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en sus elementos básicos, para posteriormente reaccionar químicamente entre ellos y formar una monocapa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuando la temperatura del sustrato es la adecuada. Por el contrario, el depósito de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica PLD tiene lugar por condensación del material evaporado en el proceso de ablación. Una de las ventajas de la técnica PLD es la relativamente elevada energía cinética de las especies durante el proceso de crecimiento, lo cual hace posible el depósito de láminas compactas (con baja porosidad), cuando el depósito se hace en condiciones de alto vacío (10<sup>-6</sup> mbar).

En la figura 5.5 (a) se muestran las imágenes de AFM, juntos con los perfiles sobre la morfología de la superficie, para monocapas encapsuladas por ALD para espesores nominales de la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5, 10 y 30 nm. Como se puede observar en estas imágenes, el óxido crece formando estructuras tridimensionales sobre la superficie de la monocapa de WSe<sub>2</sub>, con una rugosidad pico-pico de hasta  $\approx 15$  nm. Esto es un resultado conocido y es atribuido a una baja densidad de defectos y/o impurezas en la superficie de la monocapa, lo que indica la alta calidad de las monocapas obtenidas en el proceso de exfoliación mecánica. Únicamente, para la monocapa en la que se depositó un espesor nominal de 30 nm se observa un recubrimiento continuo aunque no conforme a la superficie original. Es decir, a la vista de este resultado, se puede afirmar que la superficie del material 2D se mantiene intacta tras el proceso de exfoliado [161]. Por otro lado, según los resultados obtenidos por

AFM, el recubrimiento obtenido por PLD presenta una distribución continua y conforme a la superficie del material 2D, figura 5.5 (b). La rugosidad superficial presenta un valor pico a pico de  $\approx 3$  nm y el perfil muestra además un escalón de  $\approx 0.7$  nm que se corresponde con el espesor de la monocapa de  $\text{WSe}_2$ . Estas diferencias se atribuyen al hecho de que, tal y como se vio en el capítulo experimental, en la técnica física de depósito por PLD, el material es evaporado (sublimación) mediante la transformación de un pulso de luz láser en calor (ablación). El material ablacionado crece por condensación al llegar al substrato y/o la superficie del material 2D, no necesitando reaccionar químicamente como en el caso de los precursores en el ALD. Por tanto, los resultados de AFM corroboran que, a diferencia del ALD, la técnica de PLD proporciona encapsulados uniformes.

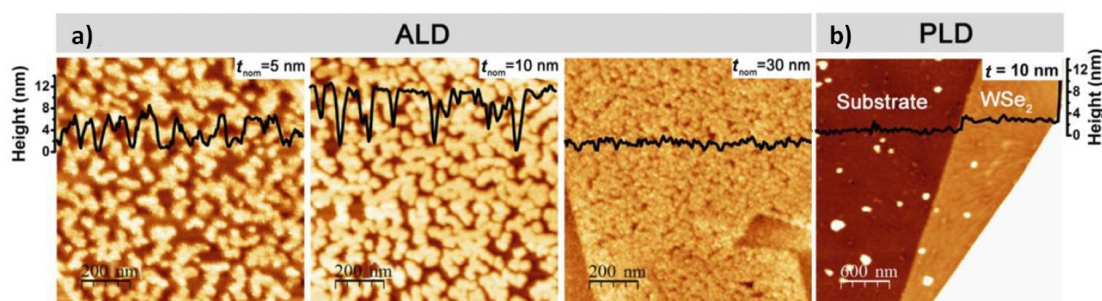


Figura 5.5: a) Imágenes de AFM para las monocapas encapsuladas por ALD (espesores 5, 10 y 30 nm) y b) PLD. Las líneas negras representan el perfil de AFM sobre los recubrimientos. Mientras que para el caso del ALD se observa un encapsulado discontinuo y no conforme, para el caso del PLD se observa que el substrato y la monocapa de  $\text{WSe}_2$  se encuentran completamente cubiertos de forma continua y conforme a las superficies de partida.

## 5.4. Caracterización química y estructural de las monocapas de $\text{WSe}_2$ encapsuladas por $\text{Al}_2\text{O}_3$

Para comparar la estequiometría de la alúmina depositada tanto por PLD como por ALD, se utilizó la técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Como se observa en la figura 5.6, para los espectros correspondientes al pico de oxígeno, O 1s, aparte de la contribución principal debida al óxido de aluminio, encontramos otra más pequeña debida a los grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) para las dos técnicas de encapsulado.

Esta contribución se debe principalmente a la exposición a la atmósfera de las muestras encapsuladas [162,163]. En la tabla 5.2 se enumeran los resultados principales del análisis de XPS (porcentaje atómico estimado, energía de enlace y la anchura a media altura) para monocapas encapsuladas mediante las dos técnicas de depósito utilizadas.

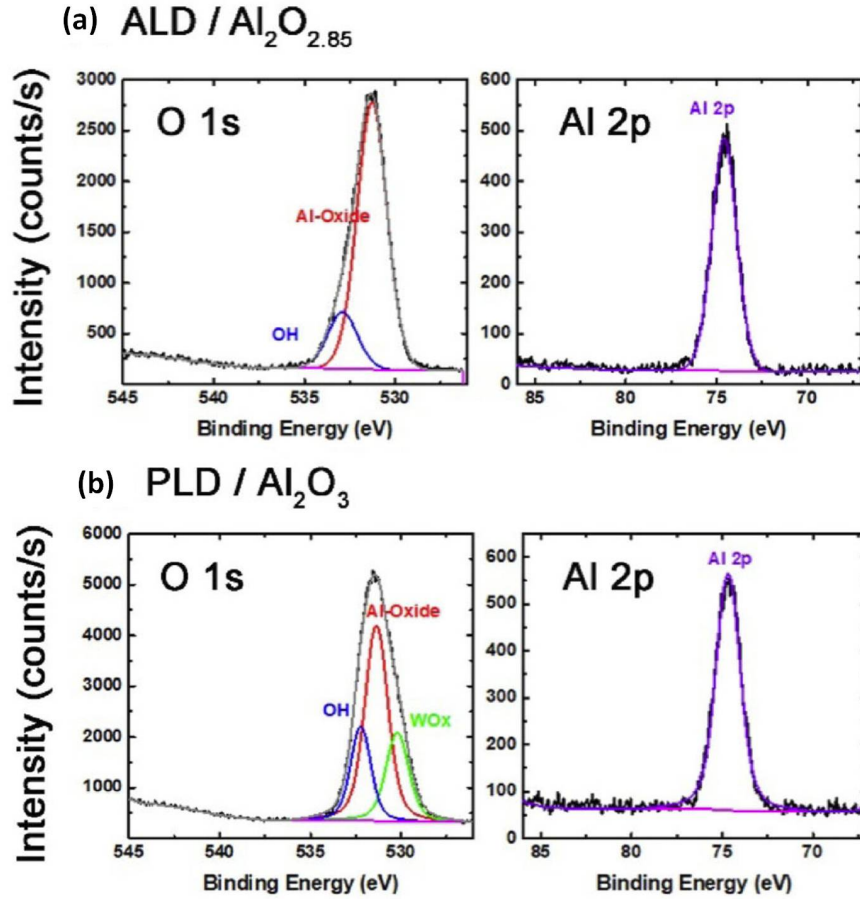


Figura 5.6: Espectros de XPS para a) ALD y b) PLD. Los ajustes y el análisis indican que el óxido depositado mediante PLD es estequiométrico mientras que para el ALD hay una deficiencia de oxígeno.

Para el espectro de PLD, además de la contribución de los grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) se encuentra una tercera contribución correspondiente a enlaces de oxígeno con wolframio ( $\text{WO}_x$ ) a menores energía de enlace. Con el fin de investigar más este fenómeno se procedió a analizar los niveles nucleares del W 4f (con sus respectivas componentes W  $4f_{5/2}$  y W  $4f_{7/2}$ ) para las muestras encapsuladas con 5 nm. La figura 5.7 (b) muestra el espectro XPS para el nivel 4f del wolframio. Como se puede observar, los dos picos principales correspondientes

Estequiometría	Pico analizado	% atómico	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)
ALD / $Al_2O_{2,85}$	O 1s (Al-óxido)	52.37	531.27	1.94
	O 1s (OH)	10.94	532.99	1.93
	Al 2p	36.68	74.38	1.6
PLD / $Al_2O_3$	O 1s (Al-óxido)	39.47	531.35	1.52
	O 1s (OH)	16.46	532.42	1.32
	O 1s ( $WO_x$ )	17.67	530.20	1.5
	Al 2p	26.40	74.67	1.59

Tabla 5.2: Porcentaje atómico estimado, energía de enlace y anchura a media altura (FWHM) para los espectros de la figura 5.6.

al acoplamiento espín-órbita ( $\Delta=2.17\text{eV}$ )  $W 4f_{5/2}$  y  $W 4f_{7/2}$  se resuelven perfectamente. Además, mientras que para el caso del ALD no aparece ninguna componente a más alta energía, para el espectro de PLD sí que pueden detectarse dos contribuciones más pequeñas asignadas al  $WO_x$  y que se atribuyen a una pequeña oxidación superficial inducida por la implantación de iones de alúmina durante el proceso de depósito [159,164]. Tras el análisis detallado de los espectros de las muestras estudiadas, se observan asimetrías en los niveles  $W 4f_{5/2}$  y  $W 4f_{7/2}$  que sugieren la presencia de un segundo doblete  $W 4f$  desplazado  $\approx 0.6$  eV con respecto al pico principal (líneas discontinuas en la figura 5.7 (b)). Este tipo de fenómeno ha sido atribuido previamente, a variaciones espaciales en el nivel de Fermi a lo largo de la superficie de la muestra, debido a una mezcla de planos de Van der Waals con otras zonas no de Van der Waals, como bordes, esquinas o escalones [165]. Éste podría ser nuestro caso, puesto que el diámetro del área escaneada es aproximadamente de  $400\ \mu\text{m}$  y por lo tanto puede cubrir zonas del material 2D con diferentes espesores (bicapas, tricapas, etc.) y superficies escalonadas. Por otro lado, el peso relativo espectral de los dobletes en cada muestra refleja la singularidad de cada una, lo cual es el resultado de cada proceso particular de exfoliado mecánico. Por último, no se detectaron cambios relativos en los picos de las muestras encapsuladas con respecto a las no encapsuladas, descartando de esta forma modificaciones de composición relevantes sobre las muestras encapsuladas.

A continuación, se resumen muy brevemente los resultados obtenidos por micro-Raman para las monocapas encapsuladas por ALD y PLD. Estos estudios se realizaron con el fin de obtener información sobre la calidad, cambios de composición y/o efectos de

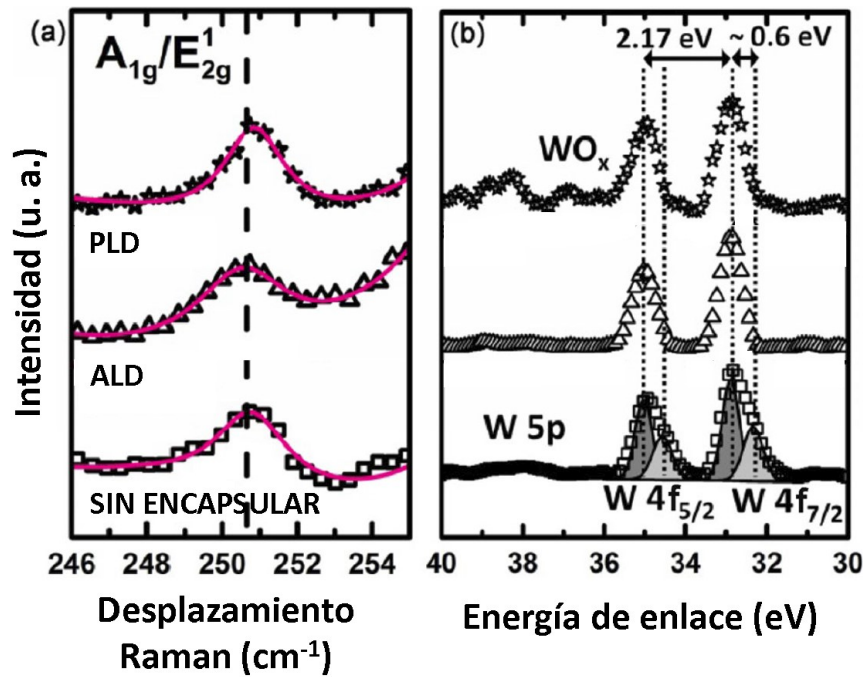


Figura 5.7: (a) Espectros Raman de la muestra sin encapsular (cuadrados) y de las muestras encapsuladas con 30 nm por ALD (triángulos) y PLD (estrellas). La línea de rayas vertical indica la frecuencia de los modos degenerados  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  característicos de las monocapas de  $\text{WSe}_2$ . Las líneas continuas representan los mejores ajustes obtenidos para las medidas. (b) Espectros de XPS para las muestras encapsuladas con 5 nm y sin encapsular mostrando los niveles  $W 4f_{5/2}$  y  $W 4f_{7/2}$ . La muestra encapsulada por PLD presenta además una componente adicional asociada al  $\text{WO}_x$ , lo que indica una oxidación parcial del material 2D.

tensiones sobre el material 2D debido al proceso de encapsulado. En concreto, el estudio se focalizó sobre los modos de vibración  $E_{2g}^1$  (en el plano) y  $A_{1g}$  (fuera del plano). Estos modos están degenerados para las monocapas de  $\text{WSe}_2$  y contribuyen fuertemente con una única señal centrada aproximadamente en  $250 \text{ cm}^{-1}$  [166]. Este modo es particularmente sensible a efectos de tensiones [167] o dopado del material 2D [168]. En la figura 5.7 (a) se muestran los espectros Raman para las muestras encapsuladas (30 nm) y sin encapsular. Las curvas continuas representan los ajustes realizados (a través de curvas lorentzianas)

para el modo en cuestión. Como se puede observar en la figura 5.7 (a) y dentro de la resolución del sistema experimental ( $\approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ), no se encuentran desplazamientos del modo tras los encapsulados, lo que indica que, independientemente de la técnica de encapsulado utilizada, el estado de deformación y la composición del material 2D no se ve alterado por el recubrimiento. Para las muestras encapsuladas con diferentes espesores (5, 10 y 20 nm) se encontraron resultados similares.

## 5.5. Medidas de micro-fotoluminiscencia en monocapas de WSe<sub>2</sub> encapsuladas

En esta sección se presentan los estudios sobre la emisión óptica de monocapas de WSe<sub>2</sub> sin encapsular y encapsuladas mediante el depósito de una capa de Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> de estequiometría variable. En las siguientes sub-secciones se presentan estudios a temperatura ambiente y dependientes de la temperatura (10-300K).

### 5.5.1. Micro-fotoluminiscencia a temperatura ambiente

Con el fin de estudiar la emisión de las monocapas encapsuladas, se llevaron a cabo medidas de micro-PL a temperatura ambiente. Previamente al encapsulado, se caracterizó la emisión para cada una de las monocapas y se encontró que todas presentaban la misma emisión excitónica centrada en  $E_{X^0} = 1.661 \pm 0.005 \text{ eV}$ , por lo que se pudieron comparar directamente los espectros de PL. La figura 5.8 muestra los espectros normalizados de las muestras sin encapsular y encapsuladas. La curva negra corresponde con la emisión característica de una monocapa de WSe<sub>2</sub> sin encapsular exfoliada sobre el sustrato SiO<sub>2</sub>/Si y será usada como referencia. El espectro de emisión está claramente dominado por la transición correspondiente al excitón neutro ( $X^0$ ) centrado en  $E_{X^0} = 1.661 \text{ eV}$  y representado por una línea discontinua. El resultado es similar cuando nos fijamos en el espectro de PL de la muestra encapsulada con alúmina estequiométrica (PLD, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de la figura 5.8 b). No se observan diferencias significativas en cuanto a desplazamientos y/o ensanchamiento del pico cuando se compara con la muestra sin encapsular. Esta observación es consistente con estudios previos donde se demuestra que los efectos de apantallamiento dieléctrico, sobre las transiciones ópticamente activas en materiales 2D son despreciables. Este fenómeno es



debido a que la disminución esperada en la energía de enlace del excitón se ve compensada por una reducción similar en la energía de la banda prohibida. [169].

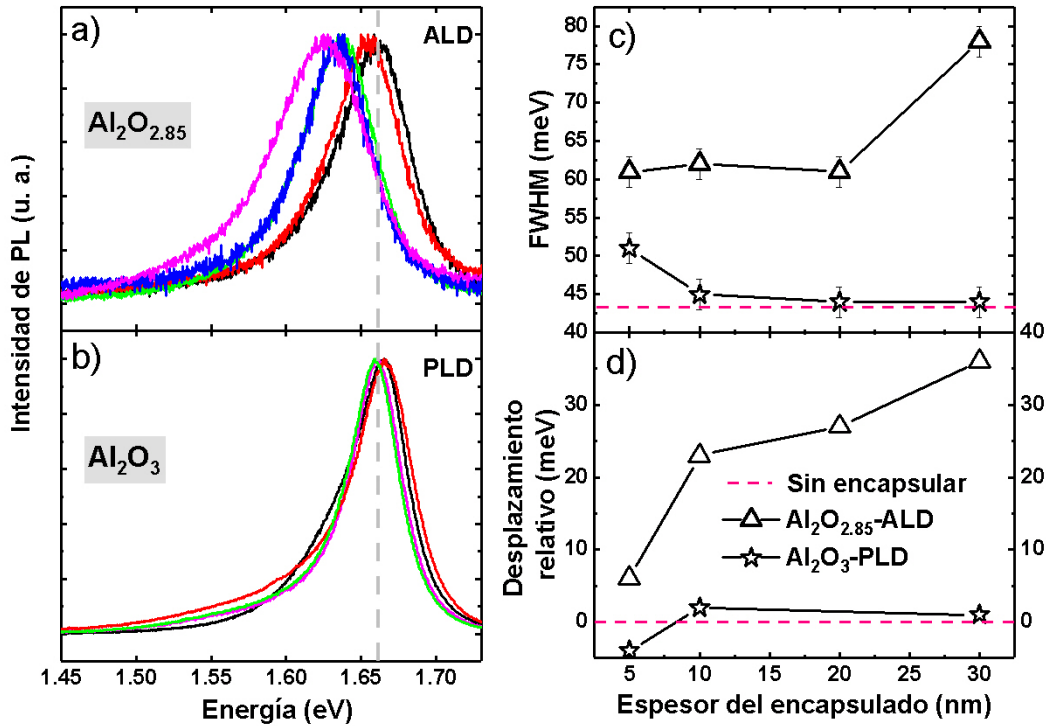


Figura 5.8: Espectros normalizados de micro-fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las muestras encapsuladas con diferentes espesores y sin encapsular. Los recubrimientos han sido depositados mediante a) ALD ( $\text{Al}_2\text{O}_{2.85}$ ) y b) PLD ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). c) FWHM y d) desplazamiento relativo del máximo de la fotoluminiscencia. Las rayas verticales representan el valor para la muestra de referencia sin encapsular.

Por otro lado, cuando se analiza el espectro de emisión de la monocapas encapsuladas con alúmina no estequiométrica (ALD,  $\text{Al}_2\text{O}_{2.85}$ ) se observa claramente un desplazamiento hacia el rojo de la emisión excitónica de  $\approx 35$  meV con respecto a la monocapa sin encapsular. En particular, se observa un aumento gradual del desplazamiento al rojo a la vez que aumenta el espesor de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_{2.85}$ , tal y como se observa en la figura 5.8 (a). Este desplazamiento al rojo va también acompañado de un ensanchamiento en la emisión, concretamente, el FWHM aumenta desde 40 meV para la monocapa sin encapsular hasta 80 meV para la monocapa encapsulada por ALD. Hay trabajos donde se ha demostrado

que los óxidos sub-estequiométricos con vacantes de oxígeno, como en nuestro caso para el ALD ( $Al_2O_{2,85}$ ), pueden actuar como fuentes de portadores para el material que se encuentra debajo [170, 171]. Más concretamente, en el caso de óxidos amorfos defectuosos pueden aparecer estados localizados adicionales dentro de la banda prohibida. El dopado por electrones en el material 2D da como resultado un incremento gradual de la emisión del trión negativo ( $X^-$ ) con respecto a la del excitón neutro ( $X^0$ ), tal y como se reporta para materiales 2D controlados por inyección eléctrica, concretamente  $MoS_2$  [172],  $MoSe_2$  [173],  $WSe_2$  [174] y  $WS_2$  [175]. Cuando la concentración de portadores en el material 2D aumenta como resultado del dopado eléctrico producido por el óxido sub-estequiométrico, se produce un ensanchamiento y un desplazamiento de la emisión debido a la superposición del trión negativo y del excitón neutro. Esto es lo que ocurre exactamente para el caso de encapsulado por ALD, donde se ve un ensanchamiento gradual de la PL conforme aumentamos el espesor de la capa de óxido (sub-estequiométrico), o dicho de otra forma, conforme aumentamos el dopado eléctrico se produce un cambio de las componentes espectrales, debido a una mayor contribución triónica en favor de la excitónica, como se observa en la figura 5.9. El máximo del pico de emisión se desplaza aproximadamente 35 meV, tal y como se espera para la energía de enlace relativa del trión en monocapas de  $WSe_2$ ,  $E_{b,X^-} \approx 30$  meV [174, 176]. El desplazamiento gradual observado para el caso en el que el encapsulado se realiza mediante la técnica ALD, cuyo óxido es no estequiométrico, se debe a un recubrimiento gradual de la monocapa (ver figura 5.5), i.e. el óxido no estequiométrico va cargando eléctricamente la monocapa a medida que va cubriendo su superficie.

Para comparar las intensidades relativas con respecto a las monocapas sin encapsular, en la figura 5.10 se representa el ratio entre la intensidad integrada de la PL antes ( $I_{PL}^{sin\text{encapsular}}$ ) y después ( $I_{PL}^{encapsulada}$ ) del encapsulado ( $I_{rel} = I_{PL}^{encapsulada} / I_{PL}^{sin\text{encapsular}}$ ) como función del espesor del recubrimiento de óxido. Mientras que para las monocapas recubiertas mediante PLD, se encuentra un valor relativo medio  $I_{rel} = 0.59 \pm 0.1$ , para las monocapas encapsuladas por ALD se obtienen resultados completamente diferentes. En principio, para el caso del óxido sub-estequiométrico depositado por ALD, la intensidad del pico del trión debería ser similar a la del excitón en las monocapas dopadas que sin dopar [174, 176]. Sin embargo, tal como se observa en la figura 5.9, se observa un descenso considerable de la fotoluminiscencia en las muestras encapsuladas por ALD. Ya que los resultados obtenidos por Raman y XPS mostraban una ausencia de daño de las monocapas

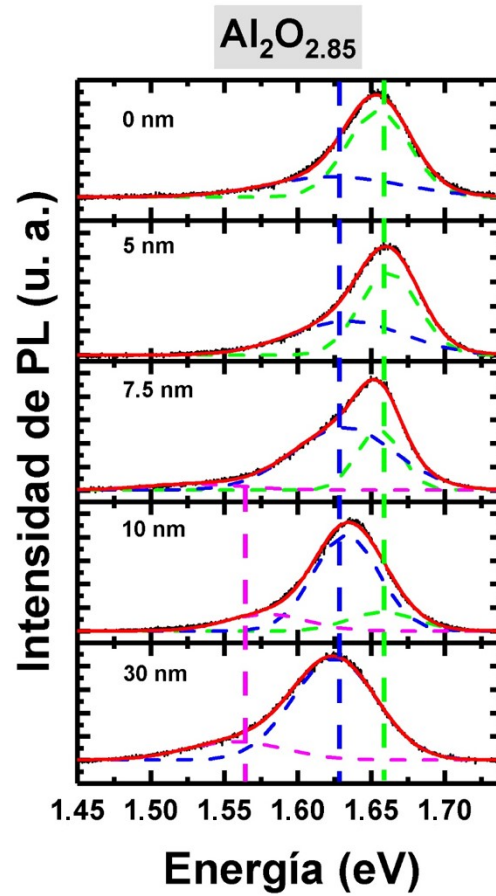


Figura 5.9: Espectros de micro-fotoluminiscencia (líneas negras) y ajustes (líneas rojas) para las muestras encapsuladas por ALD ( $Al_2O_{2.85}$ ) con diferentes espesores: 0 (sin encapsular), 5, 7.5, 10 y 30 nm. Los espectros de fotoluminiscencia se han ajustado con funciones gaussianas de la siguiente forma: excitón neutro  $X^0$  (verde), trión  $X^-$  (azul) y estados localizados de la banda prohibida (magenta).

tras los encapsulados, la caída de la intensidad de la fotoluminiscencia puede ser debida a varios factores. Por una parte, se podría pensar que la capa de óxido puede afectar a la intensidad de excitación y eficiencia de extracción, debido a la interferencia óptica producida por la combinación de las reflexiones y transmisiones en las diferentes intercaras. Sin embargo, puesto que los espesores de la capa de óxido son mucho menores que la longitud de onda de excitación (532 nm) y emisión (700-800 nm), los cambios en la eficiencia de extracción deberían ser mucho menores que los que en realidad se observan en la figura 5.10 entre las diferentes técnicas (ALD versus PLD).

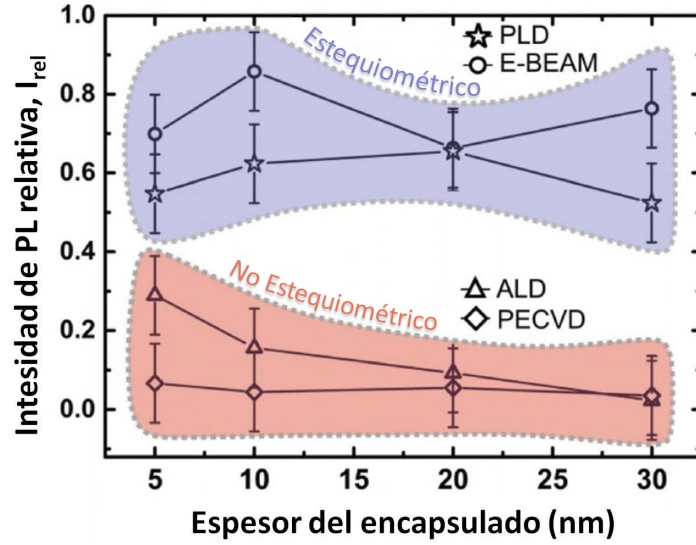


Figura 5.10: *Intensidad integrada de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las monocapas encapsuladas para los diferentes espesores (5, 10, 20, y 30 nm), relativas a la intensidad de PL de las monocapas sin encapsular. Potencia de excitación = 10  $\mu W$ .*

Una posible explicación para este fenómeno sería la creación de canales de recombinación no radiativos para los excitones y/o los portadores generados fotónicamente, tales como los procesos Auger, los cuales son particularmente relevantes para los semiconductores altamente dopados. Por otro lado, otra posibilidad, tanto para el descenso de la fotoluminiscencia como del dopado eléctrico, podría ser un descenso de pares electrón-hueco fotónicamente generados a través de procesos de transferencia del material 2D a trampas ópticas (procesos no radiativos) presentes en el óxido sub-estequiométrico [177]. Este fenómeno es el que se observa en las muestras encapsuladas por ALD, una correlación cualitativa entre el dopado inducido por el recubrimiento de óxido y un descenso en la intensidad de la fotoluminiscencia. En este caso, la intensidad de la fotoluminiscencia disminuye gradualmente a medida que aumenta el área del recubrimiento de óxido (el grado de dopado) sobre el material 2D. Para apoyar aún más la interpretación anterior de la carga gradual del material 2D recubierto por ALD, se preparó otra muestra (que denominaremos (I)) en la que se depositó por ALD una capa de  $Al_2O_{2.85}$  de 5 nm de espesor sobre un sustrato de  $SiO_2/Si$  antes de transferir la monocapa mediante exfoliación mecánica. En la figura 5.11 se muestra: a) Mapa de topografía y b) potencial de superficie (medido por

KPFM, del inglés “Kelvin probe force microscopy”) de una monocapa cubierta no uniformemente con 5 nm de  $Al_2O_{2,85}$ , c) potencial de superficie de la muestra (I). En la figura 5.11 a), se observa que el óxido se deposita de forma continua sobre el substrato pero no sobre el material 2D, tal y como se comentó en la sección de AFM. Si comparamos la morfología superficial de la monocapa cubierta por ALD (5.11 a)) y el mapa de potencial de superficie (5.11 b)), se encuentra una correlación perfecta entre las zonas cubiertas por el óxido no estequiométrico  $Al_2O_{2,85}$  y las zonas donde el potencial superficial es máximo. Además, en la muestra (I) se midió la misma diferencia de potencial entre la monocapa descubierta y el  $Al_2O_{2,85}$  circundante (5.11 c)). Por otro lado, y como resultado más importante, las partes descubiertas y cubiertas del material 2D presentan fluctuaciones del potencial de superficie de alrededor de 100 mV.

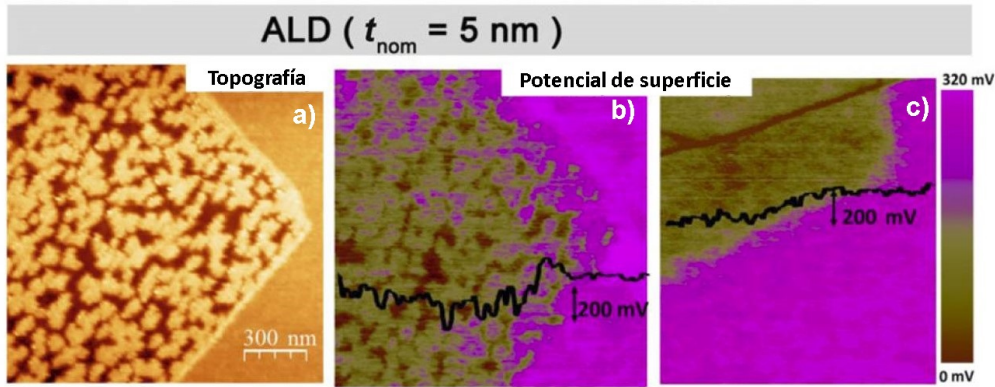


Figura 5.11: a) Topografía y comparativa de los potenciales de superficie obtenidos por KPFM para b) una monocapa recubierta con 5 nm de  $Al_2O_{2,85}$  por ALD y c) una monocapa de referencia sin recubrir exfoliada mecánicamente sobre la estructura  $Al_2O_{2,85}$  (ALD)/ $SiO_2$ /Si.

Estas observaciones, junto con los resultados de la fotoluminiscencia obtenida a temperatura ambiente y que revelan un dopado eléctrico del material 2D, sugieren que el dopado eléctrico se puede controlar a escala nanométrica, delimitado por el tamaño de estructuras nanométricas que componen la capa de óxido sub-estequiométrico. El control local del dopado eléctrico de materiales 2D es crucial para crear uniones  $p-n$  para aplicaciones fotovoltaicas [178], diodos emisores de luz (LED) [179], así como transistores de efecto campo (FET) [180]. La manipulación del dopado eléctrico de las monocapas ha sido

demostrada en diferentes estudios, tales como por inyección eléctrica [178,179], fotoexcitación [181], oxidación nativa autolimitada en láminas delgadas de  $\text{WSe}_2$  [182], transferencia de carga fotoinducida [177,180,183] y funcionalización de la superficie [184]. Aunque recientemente, se ha demostrado el dopado eléctrico de tipo n para láminas delgadas de  $\text{WSe}_2$  encapsuladas por  $\text{SiN}_x$  en área micrométrica [185], los resultados obtenidos en el presente trabajo, demuestran que es posible dopar eléctricamente las monocapas en la escala nanométrica y que podrían usarse para desarrollar nuevas aplicaciones muy prometedoras para nanodispositivos.

### 5.5.2. Micro-fotoluminiscencia dependiente con la temperatura (10-300K)

La figura 5.12 (a) muestra el espectro característico de micro-PL (a 10K) para una monocapa sin recubrir y la figura 5.12 (b) y (c) para las monocapas recubiertas con 10 nm por PLD y ALD, respectivamente. El espectro de fotoluminiscencia correspondiente a la monocapa descubierta se compone de varios picos. Los picos centrados en 1.747 y 1.714 eV corresponden al excitón neutro  $X^0$  y al excitón cargado (triión)  $X^-$ . Sin embargo, hay mucha controversia sobre el origen del pico de emisión centrado en 1.696 eV. Si bien esta emisión ha sido experimentalmente atribuida al biexcitón (XX) formado por la unión de dos excitones mediante interacción de Coulomb [186], cálculos teóricos recientes la atribuyen a un estado excitado del biexcitón ( $XX^*$ ), con una energía relativa de enlace  $E_{b,XX^*} = 59$  meV con respecto al excitón neutro ( $X^0$ ). Debido a esta incertidumbre, en este trabajo se denotará a la transición centrada en 1.696 eV como  $P_1$ .

Por otro lado, hay trabajos donde se reporta que la energía de enlace del biexcitón es  $E_{b,XX} = 20$  eV [176,187,188], y energías de enlace relativas de compuestos excitón-triión ( $X^0-X^-$ ) en torno a 15 meV, lo cual está muy cerca del valor predicho para biexcitón [188]. Procederemos entonces a denotar la débil emisión de PL centrada en 1.732 eV como  $P_0$  ( $E_b = 15$  meV). Los picos denotados por  $L_0$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  se atribuyen a estados localizados del excitón atrapado en pozos de potencial desordenados, y que podrían deberse a la capa dieléctrica de ( $\text{SiO}_2$ ) que se encuentra debajo de la monocapa [189,190]. Todos los picos del espectro de la PL se han ajustado mediante funciones gaussianas tal y como se observa en la figura 5.12 a-c). Como una apreciación aparte, resulta interesante que las energías medidas para todas las transiciones de las monocapas exfoliadas en varios sustratos  $\text{SiO}_2/\text{Si}$

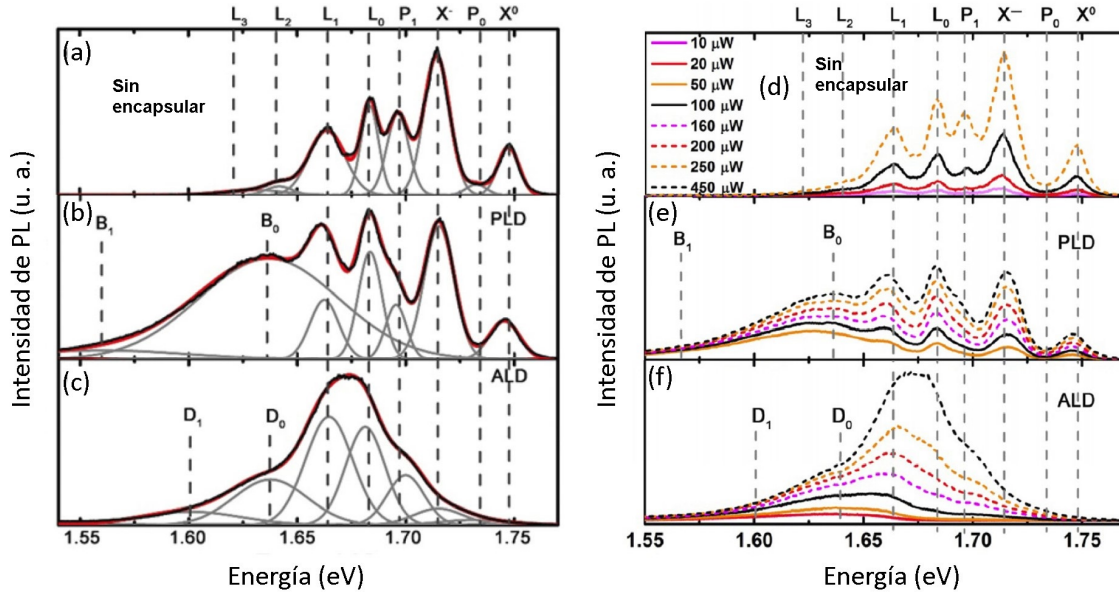


Figura 5.12: (a) Espectros de micro-fotoluminiscencia a 10K para las monocapas de  $\text{WSe}_2$  sin recubrir y recubiertas por PLD (b) y ALD (c). Las distintas componentes de la emisión fueron ajustadas mediante funciones gaussianas. Los espectros para diferentes potencias de excitación se muestran en d) para la monocapa descubierta, e) para la monocapa cubierta por PLD, y f) para la monocapa cubierta por ALD.

fueron muy similares. Además, las energías de enlace relativas mostradas en la figura para cada transición son bastante similares a otros valores reportados en la literatura [190–194]. Esto sugiere que el origen para las emisiones  $L_0$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  asociadas a estados localizados podrían estar relacionadas con las propiedades intrínsecas de la monocapa de  $\text{WSe}_2$ . Aunque serían necesarios estudios adicionales para comprender completamente el origen de las transiciones de la fotoluminiscencia asociadas con estados localizados, los resultados aquí presentes sugieren que las energías de enlace correspondientes a estas transiciones se mantienen relativamente constantes con algunas fluctuaciones en su ensanchamiento espectral. Este último fenómeno podría ser atribuido a un mayor desorden en los pozos potenciales de confinamiento debido a la presencia de defectos en las monocapas o a inhomogeneidades en la rugosidad del sustrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

En la figura 5.12 d-f) se muestra el estudio de la intensidad de fotoluminiscencia dependiente con la potencia de excitación. Normalmente, esta dependencia en un material

semiconductor se puede ajustar mediante una función potencial del tipo  $I \propto P^\alpha$  [195]. En la tabla 5.3 se pueden observar los datos tabulados para cada componente ( $X^0$ ,  $P_0$ ,  $X^-$ ,  $P_1$ ,  $L_0$  y  $L_1$ ) del espectro de fotoluminiscencia. De esta forma, se pudieron obtener los exponentes de la función potencial para las monocapas recubiertas y descubiertas. Las bandas anchas situadas a más baja energía,  $B_0$  y  $B_1$  (para PLD), y  $D_0$  y  $D_1$  (para ALD) fueron ajustadas mediante la convolución de dos curvas de tipo gaussiano. Para la monocapa sin encapsular, las componentes  $X^0$ ,  $P_0$ ,  $X^-$  y  $P_1$  muestran una dependencia casi lineal con respecto a la potencia de excitación ( $\alpha \approx 1$ ), asociado con procesos de recombinación radiativa de excitones libre [196]. Por otro lado, las componentes  $L_0$  y  $L_1$  muestran una dependencia sublineal ( $\alpha < 1$ ), que se atribuye a la recombinación de excitones ligados en estados localizados [191].

Tabla 5.3: *Exponentes  $\alpha$  obtenidos al realizar el ajuste de la expresión  $I \propto P^\alpha$  a las intensidades de fotoluminiscencia para cada uno de los picos mostrados en la figura 5.12 d-f) para una monocapa de WSe<sub>2</sub> sin encapsular y encapsulada mediante las técnicas de ALD y PLD.*

	Descubierta	PLD	ALD
$X^0$	$1.18 \pm 0.03$	$0.91 \pm 0.01$	–
$P_0$	$1.01 \pm 0.03$	–	–
$X^-$	$1.06 \pm 0.05$	$1.02 \pm 0.04$	$1.8 \pm 0.2$
$P_1$	$1.11 \pm 0.08$	$0.86 \pm 0.03$	$1.9 \pm 0.2$
$L_0$	$0.8 \pm 0.2$	$0.75 \pm 0.08$	$2.3 \pm 0.2$
$L_1$	$0.65 \pm 0.07$	$0.48 \pm 0.04$	$2.0 \pm 0.1$
Bandas B,D	–	$0.32 \pm 0.08$	$0.8 \pm 0.1$

El daño estructural asociado a la recombinación no radiativa podría explicar la leve disminución en el valor del exponente de las monocapas encapsuladas con respecto a la monocapa sin encapsular. El comportamiento de las muestras encapsuladas por PLD es muy similar a las monocapas de WSe<sub>2</sub> descubiertas, como se muestra en la figura 5.12 e). No obstante, también se resuelven dos bandas anchas  $B_0$  y  $B_1$  y que se atribuyen a la oxidación superficial y los posibles defectos formados durante el depósito, tal y como mostraban los resultados XPS [159]. Por otro lado, las muestras encapsuladas con el óxido sub-estequiométrico (ALD) presentan un comportamiento considerablemente diferente, tal



y como se observa en las figuras 5.12 c) y f). En concreto, no se observa la emisión correspondiente al excitón libre ( $X^0$ ) y a medida que aumentamos la potencia de excitación, la emisión de los estados ligados es la que domina todo el espectro. Las posiciones de las componentes correspondientes a los estados  $X^-$ ,  $P_1$ ,  $L_0$  y  $L_1$  se pueden ajustar a energías similares a las de la monocapa descubierta. En particular, para estas transiciones se encuentra ( $\alpha > 1$ ) para la función potencial que muestra la dependencia de la intensidad de fotoluminiscencia con la potencia de excitación  $I \propto P^\alpha$ .

Esta dependencia no lineal se atribuye a la presencia de canales de recombinación no radiativos, como los procesos Auger, en los cuales la recombinación de portadores ya no se rige por una cinética de primer orden [196]. Esta suposición está de acuerdo con la disminución en la intensidad de PL medida a temperatura ambiente de las muestras encapsuladas por ALD. El ensanchamiento visto en los estados anteriormente comentados,  $X^-$ ,  $P_1$ ,  $L_0$  y  $L_1$ , podría ser debido a un aumento en el desorden del potencial de confinamiento para los excitones después del encapsulado, inducido por la capa no uniforme de óxido que cubre la monocapa [189]. Además, para los valores más bajos de excitación, en la PL sólo se observan las bandas anchas D0 (1.638 eV) y D1 (1.601 eV). La intensidad integrada de PL de estas bandas sigue una dependencia potencial lineal hasta valores de excitación de  $\approx 200 \mu W$  donde comienza la saturación. Por otro lado, y dado que la calidad de las monocapas se mantiene después del encapsulado, tal y como se demostró mediante XPS y Raman, la aparición de estas bandas anchas pueden ser debidas a dos fenómenos: 1) la introducción de niveles de energía dentro de la banda de energías prohibidas después del encapsulado con óxidos no estequiométricos, y 2) la creación de pozos de potencial de confinamiento adicionales inducidos por el encapsulado. En resumen, los canales de recombinación no radiativa dan cuenta de la dependencia potencial no lineal de las transiciones  $X^-$ ,  $P_1$ ,  $L_0$  y  $L_1$  discutidas anteriormente.

Para profundizar aún más en el origen de las diferentes emisiones encontradas en el espectro de fotoluminiscencia a 10K, se realizó un estudio de la intensidad de fotoluminiscencia dependiente de la temperatura desde 10K hasta 300K. En la figura 5.13 se muestran los espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura para las monocapas encapsuladas y sin encapsular. Si comparamos los resultados de la monocapa encapsulada por PLD frente a la descubierta podemos observar que son muy similares. Las dos muestras

muestran un desplazamiento a energías mayores en los picos X<sup>0</sup>, P<sub>0</sub> y X<sup>-</sup>, a medida que vamos disminuyendo la temperatura desde 300 hasta 10 K. Esta tendencia es consistente con la ley de Varshni (ecuación 5.1), la cual describe la dependencia con la temperatura de la energía de la banda prohibida en semiconductores.

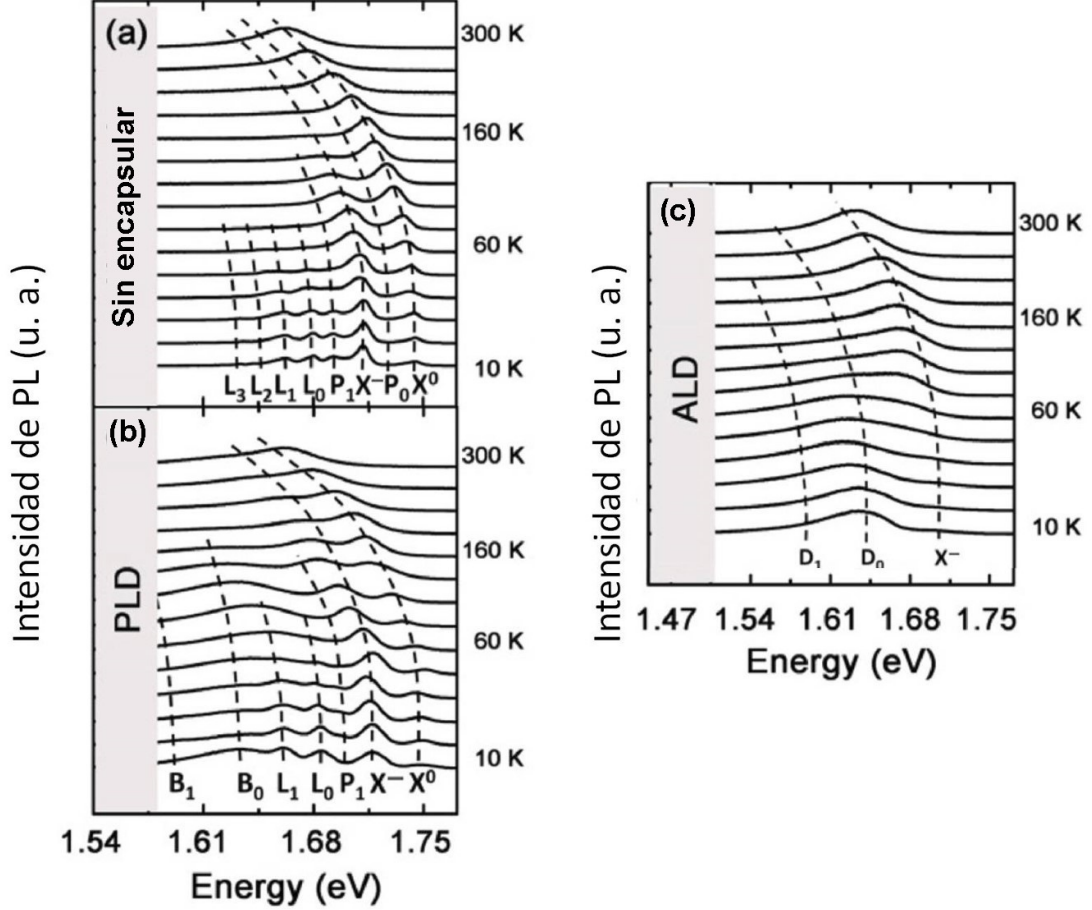


Figura 5.13: Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura para las monocapas a) sin encapsular y encapsuladas por b) PLD y c) ALD. La potencia de excitación fue de 10  $\mu$ W. Las líneas de rayas sirven como referencia para seguir la evolución de las energías de las diferentes transiciones a medida que se varía la temperatura.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha' T^2}{T + \beta} \quad (5.1)$$

donde  $E_g(T)$  y  $E_g(0)$  son las energías de la banda prohibida a la temperatura  $T$  y 0 K respectivamente,  $\alpha'$  y  $\beta$  son parámetros específicos del material. Los ajustes de las

transiciones  $X^0$ ,  $P_0$  y  $X^-$  se muestran en la tabla 5.4 y son comparables a otros valores publicados en la literatura para dicalcogenuros de metales de transición [175].

	Sin encapsular			PLD		
	$X^0$	$P_0$	$X^-$	$X^0$	$P_0$	$X^-$
$E_g(0)$ (meV)	1744	1727	1712	1750	–	1718
$\alpha'$ ( $\times 10^{-4}$ eV/K)	4.2	4.3	4.2	4.3	–	4.5
$\beta$ (K)	170	170	170	170	170	170

Tabla 5.4: Ajustes de los parámetros de la ecuación de Varshni para las medidas realizadas con respecto a la temperatura.

Siguiendo con el análisis de la figura 5.13, a la temperatura de aproximadamente 60 K, los estados ligados excitónicos  $P_1$ ,  $L_0$  y  $L_1$  se disocian, con el correspondiente incremento en el número de excitones ( $X^0$ ) y triones ( $X^-$ ) libres. La intensidad de fotoluminiscencia del trión disminuye por encima de los 100 K de temperatura, y es, por tanto, el excitón neutro el que comienza a dominar el espectro hasta llegar a temperatura ambiente. Por otro lado, también se observa que la emisión atribuida a los estados localizados (bandas  $B_0$  y  $B_1$  de la figura 5.13 (b)) para el caso de las monocapas encapsuladas por PLD, persisten hasta la temperatura de  $\approx 220$  K, sugiriendo un origen diferente (la oxidación parcial de las monocapas) respecto a las transiciones  $P_1$ ,  $L_0$  y  $L_1$ . La muestra sin encapsular muestra la componente  $P_0$  para todo el rango de temperaturas, sin embargo, la misma transición no se resuelve para el caso del encapsulado mediante PLD debido a la fuerte contribución de la banda ancha  $B_0$ , la cual se extiende desde aproximadamente 1.54 eV hasta 1.70 eV. La transición  $P_1$  desaparece o se enmascara con la del trión  $X^-$  para temperaturas por encima de 130 K.

En la figura 5.13 (c) se muestra la evolución de la fotoluminiscencia en función la temperatura para el caso de las muestras recubiertas por ALD (óxido no estequiométrico). Como se puede observar, a bajas energías, las bandas anchas ( $D_0$  y  $D_1$ ) son las que dominan el espectro por encima del trión ( $X^-$ ). Por otro lado, el  $X^-$  se puede ajustar mediante la ley de Varshni (ecuación 5.1). Como se observa en la figura 5.13 (c), las bandas anchas de la fotoluminiscencia sufren un desplazamiento hacia el rojo a medida que la temperatura aumenta. Mientras que la banda  $D_1$  no se resuelve, la banda  $D_0$  es estable hasta temperatura ambiente, contribuyendo por tanto al ensanchamiento de la emisión que se muestra en

las figuras 5.12 (c) y (d). Estos ensanchamientos de la emisión a temperatura ambiente se atribuyen por tanto a la combinación de las contribuciones de la emisión del trión y de los estados localizados, inducidos por el procedimiento de encapsulado. La naturaleza de estos estados es claramente diferente a la de los otros estados localizados discutidos para el caso de las monocapas sin encapsular y encapsuladas por PLD, y podrían atribuirse a excitones atrapados en potenciales desordenados producidos por el óxido circundante [189]. Además, los efectos de estos potenciales desordenados pueden aumentar debido a la distribución no uniforme de la capa de óxido no estequiométrico del encapsulado por ALD, ya que la capa permanece cargada electroestáticamente al intercambiar portadores de carga con el material 2D.

## 5.6. Conclusiones

Como conclusiones más importantes de este capítulo podemos destacar:

- El doctorando ha diseñado, configurado y puesto a punto un sistema experimental de micro-fotoluminiscencia. Esto le ha permitido continuar con las líneas de investigación que comenzó durante su estancia predoctoral en el campo de los materiales 2D.
- Se han realizado estudios sistemáticos de los efectos de encapsulado sobre la fotoluminiscencia de monocapas de  $\text{WSe}_2$ . Los estudios previos por PLD demuestran que trabajar fuera de eje, colocando las muestras en una posición alejada del centro de la pluma de ablación, es una buena estrategia para conservar las propiedades ópticas de la alúmina así como para evitar el dañado de las monocapas de  $\text{WSe}_2$ .
- Se ha demostrado que para el caso de las muestras recubiertas por PLD se obtienen depósitos conformes a la superficie original con valores de pico a pico de  $\approx 3$  nm, mientras que para el caso del ALD el encapsulado es inhomogéneo y formado por núcleos tridimensionales (valor de pico a pico  $>10$  nm).
- La composición y el estado de estrés de las monocapas se mantiene constante después del encapsulado. Únicamente en las monocapas encapsuladas por PLD aparecen pequeñas trazas de  $\text{WO}_x$  debido a la oxidación parcial de la monocapa por implantación de especies energéticas producidas en el proceso de encapsulado por PLD. Por otro

lado, mientras que la capa de óxido de aluminio depositada por PLD es perfectamente estequiométrica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la depositada por ALD presenta déficit de oxígeno ( $\text{Al}_2\text{O}_{2,85}$ ).

- El espectro de fotoluminiscencia de las monocapas encapsuladas por PLD se mantiene muy similar al de las monocapas sin encapsular. Contrariamente, la emisión de las monocapas encapsuladas por ALD (óxido no estequiométrico) están dominadas por una contribución triónica, debido al dopado eléctrico a través del intercambio de portadores que se produce entre la capa de óxido y la monocapa. Además, se observa un fuerte descenso de la intensidad de fotoluminiscencia que sugiere la presencia de mecanismos de recombinación no radiativos en el material 2D.
- Los espectros medidos en función de la temperatura y en función de la potencia de excitación muestran que para el encapsulado por PLD (óxido estequiométrico), la fotoluminiscencia está dominada por los procesos de recombinación radiativa de excitones libres, aunque se observa una banda ancha adicional en comparación con las monocapas sin encapsular, que podría ser debida a emisión de defectos originados por bombardeo de la especie más energéticas durante el proceso de encapsulado. Por otro lado, las monocapas encapsuladas por ALD (óxido no estequiométrico) presentan una emisión debida a una alta densidad de estados localizados, los cuales generan una banda ancha a bajas energías que permanece estable a temperatura ambiente. El origen de estos estados localizados puede atribuirse a fluctuaciones locales en el potencial de confinamiento inducido por la distribución aleatoria de cargas en el óxido sub-estequiométrico.
- Basándonos en todos los resultados anteriores, se concluye que el factor más importante a la hora de conseguir un encapsulado óptimo, en términos de preservar la respuesta óptica, es la calidad estequiométrica del óxido. Por lo tanto, el PLD y el ALD son técnicas potencialmente adecuadas para conseguir un encapsulado óptimo de los materiales 2D, siempre que se elijan las condiciones experimentales adecuadas para conseguir una estequiometría correcta y un control de las especies más energéticas.
- El trabajo aquí realizado permite extender sus resultados a otros materiales 2D (semiconductores y/o dieléctricos), jugando además un papel crucial a la hora de diseñar y

optimizar dispositivos optoelectrónicos avanzados, para los cuales es esencial diseñar nanoestructuras complejas compuestas por semiconductores/dieléctricos bidimensionales. Además, el encapsulado mediante óxidos estequiométricos provee un método robusto para proteger los materiales 2D mientras se preservan sus propiedades ópticas y será particularmente relevante para la transferencia de nanoláminas de óxido que incorporen materiales 2D para su integración en actuadores piezoeléctricos micromecanizados con el fin de estudiar los efectos de deformación/estrés anisotrópicos en semiconductores 2D con un detalle sin precedentes [197, 198].

## Capítulo 6

# Conclusiones

En este trabajo de tesis doctoral se ha llevado a cabo el desarrollo, caracterización y análisis de de nanoláminas basadas en óxidos metálicos con el objetivo de funcionalizar tanto nanoláminas de óxido europio ( $\text{EuO}_x$  con  $1 \leq x \leq 1.5$ ) como monocapas de  $\text{WSe}_2$  encapsuladas por óxido de aluminio.

Para alcanzar con éxito el objetivo de este trabajo de tesis ha sido necesario realizar diferentes estudios de cuyos resultados se han obtenido las siguientes conclusiones:

Se han depositado por PLD satisfactoriamente nanoláminas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (material activo, con un espesor de  $\approx 200$  nm) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (material protector, con un espesor de  $\approx 25$  nm) en estructuras multi-capa con diferentes configuraciones: Eu00: Si/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; Eu11: Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Eu01: Si/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las nanoláminas han sido sometidas posteriormente a tratamientos de recocido a las temperaturas de 500 °C y 850 °C. Los resultados de XRD muestran la formación de la fase monoclinica a baja temperatura para la configuración Silicio/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este resultado es original, puesto que permite inducir la fase monoclinica (obtenida convencionalmente tras tratamientos a alta temperatura, esto es  $>1100^\circ\text{C}$ ) mediante un tratamiento a baja temperatura (500 °C). Por otro lado, los resultados también muestran como en la lámina de referencia (sin capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se favorece la formación de la fase cúbica a 500 °C; demostrando que es posible controlar la cristalización de una u otra fase mediante un diseño adecuado de la nanoestructura. Las láminas exhiben fotoluminiscencia correspondiente a las transiciones intra-4f de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , aunque ésta es marcadamente diferente. Concretamente, los cambios en la

emisión de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , confirman la fuerte influencia de los efectos del campo cristalino sobre los niveles de energía de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ .

Se ha demostrado que es posible obtener láminas nanocristalinas de  $\text{EuO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.5$ ) a partir de un blanco de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , en vacío ( $\approx 10^{-7}$  mbar) y a temperatura ambiente mediante PLD. Este nuevo método, elimina el uso de condiciones de ultra-alto-vacío así como el uso de presiones parciales de oxígeno tal y como se hace en la mayoría de trabajos publicados hasta la fecha. Además, mediante el análisis de las medidas de elipsometría espectroscópica, se han obtenido por primera vez las constantes ópticas de nanoláminas de  $\text{EuO}_x$ , que hasta el momento solo se habían publicado para el material masivo (en inglés: “bulk”) y puramente estequiométrico. En cuanto a los resultados principales, se muestra que la respuesta (tanto óptica como magnética) de las nanoláminas puede ser modificada mediante el control de la presión base de la cámara de crecimiento, y está asociada, por un lado al confinamiento cuántico que sufre el excitón magnético dentro del nanocristal (estructura de punto cuántico), y por otro lado, a la incorporación de oxígeno en la superficie de los nanocristales que modifican la concentración de portadores de carga, afectando por tanto a sus propiedades optoelectrónicas. Mediante esta modificación, se consigue hasta un desplazamiento de 0.48 eV al azul de la energía de la banda prohibida, con respecto a la del  $\text{EuO}$  de referencia (1.12 eV), siendo el mayor desplazamiento obtenido hasta la fecha. Además, las láminas de  $\text{EuO}$  crecidas en este trabajo muestran una respuesta magnética excelente en comparación con trabajos anteriores con campos coercitivos que van desde 70 Oe hasta 120 Oe.

Se ha investigado el encapsulado de láminas de  $\text{WSe}_2$  mediante el depósito de láminas delgadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tanto por PLD como por ALD (del inglés: Atomic Layer Deposition). Los resultados muestran que, si se mantiene la estequiometría de la lámina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es posible preservar las propiedades ópticas de las monocapas. Además, las medidas de AFM (del inglés: Atomic Force Microscopy) muestran que el recubrimiento de la monocapa de  $\text{WSe}_2$  obtenido mediante PLD, es uniforme con valores pico-pico de  $\approx 3$  nm. Este encapsulado, es mejor que el obtenido mediante ALD, que siendo una de las técnicas de referencia de la industria semiconductora, da lugar a recubrimientos no homogéneos que presentan una alta rugosidad con un valor pico-pico de hasta 10 nm. Finalmente se muestra que, el encapsulado mediante láminas de óxido subestequiométrico, permite controlar el



---

dopado electrónico de la monocapa de  $\text{WSe}_2$  a escala nanométrica.

Por último el doctorando ha diseñado, configurado y puesto a punto un sistema experimental de micro-fotoluminiscencia. Esto le ha permitido continuar con las líneas de investigación que comenzó durante su estancia predoctoral en el campo de los materiales 2D. En conclusión, en esta tesis se demuestra que las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas las nanoláminas de óxidos de europio nanocristalinas pueden ser modificadas de manera controlada permitiendo por tanto su uso en dispositivos que abarcan desde sensores de fase cristalina, marcadores de seguridad, aplicaciones biomédicas, diodos emisores de luz así como dispositivos espintrónicos. Finalmente, el encapsulado con nanoláminas de óxido de aluminio de monocapas de  $\text{WSe}_2$  demuestra ser una técnica adecuada para el diseño y optimización de dispositivos optoelectrónicos avanzados, para los cuales es esencial desarrollar heteroestructuras bidimensionales (2D) de van der Waals.

## Capítulo 7

# Conclusions

In this PhD thesis, the preparation, characterization and analysis of nanofilms based on metallic oxides with the aim to functionalize them; in particular we have studied europium oxides ( $\text{EuO}_x$  with  $1 \leq x \leq 1.5$ ) and  $\text{WSe}_2$  monolayers encapsulated by aluminium oxide.

In order to achieve successfully the goal of this PhD thesis it has been necessary to perform different studies. From the obtained results we have reached the following conclusions:

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  (200 nm) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25 nm) nanostructured thin films have been successfully deposited by PLD with different configurations: Eu00: Si/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; Eu11: Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Eu01: Si/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Subsequently, the multilayer film structures were annealed in air at 500 and 850 <sup>*circ*</sup> C, in order to promote their crystallization and improve the photoluminescence response. The XRD results show the formation of the monoclinic phase at low temperature for the Silicon/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  configuration. This is a novel result, since it shows how to induce the monoclinic phase (obtained conventionally with high temperature treatments, that is  $>1100^\circ\text{C}$ ) by means of a low temperature treatment ( $500^\circ\text{C}$ ). The results also show how for the reference films (without  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) layers) the cubic phase formation is favoured at  $500^\circ\text{C}$ ; demonstrating, in general, that it is possible to control the crystallization of one or the other phase by a suitable design of the nanostructure. Moreover, all the films exhibit photoluminescence corresponding to the intra-4f transitions of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions, however it is significantly different for each film configuration. Specifically,

the changes in the emission of the transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , confirm the strong influence of the crystalline field effects on the energy levels of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions.

$\text{EuO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.5$ ) nanocrystalline films with tunable optical and magnetic properties have been successfully deposited by PLD. To achieve this result, a new deposition methodology at room temperature has been developed by using as starting material a target of the stable europium oxide, ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). This methodology avoids the use of ultra-high-vacuum conditions, as well as the use of oxygen partial pressures, as it has been done in most works reported to date. Furthermore, by means of the analysis of the spectroscopic ellipsometry measurements, the dielectric function of  $\text{EuO}_x$  nano-films have been obtained for the first time; up-to-date it has only been reported for the purely stoichiometric bulk material. Regarding the main results, it is shown that the nano-films response (both optical and magnetic) can be modified by controlling the base pressure of the growth chamber, and is associated, on the one hand, with the quantum confinement undergone by the magnetic exciton within the nanocrystal (quantum dot structure), and on the other hand, with the incorporation of oxygen on the nanocrystals surface that modifies the concentration of free carriers, thus affecting their optoelectronic properties. Through this modification, it is possible to achieve a blue shift of the band-gap up to 0.48 eV respect to the value of the  $\text{EuO}$  reference (1.12 eV); this is the largest shift achieved to date.

The encapsulation of  $\text{WSe}_2$  thin films was investigated by depositing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin layers using either ALD (Atomic Layer Deposition) or PLD. The results show that, if the stoichiometry of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer is maintained, it is possible to preserve the optical properties of the monolayers. In addition, the AFM (Atomic Force Microscopy) measurements show that the  $\text{WSe}_2$  monolayer coating obtained by PLD is uniform with peak-peak roughness values of  $\approx 3$  nm. This encapsulation outperforms that obtained by ALD, in spite of ALD being one of the reference techniques of the semiconductor industry. ALD deposition gives rise to non-homogeneous coatings that show a high roughness with a peak-peak value up to 10 nm. Finally, it is shown that the encapsulation by means of sub-stoichiometric oxide thin films allows to control the electronic doping of the  $\text{WSe}_2$  monolayer on a nanometric scale.

In conclusion, in this thesis is demonstrated that the optical, electronic and magnetic properties of europium oxide nanocrystalline films can be modified in a controlled manner

---

making them suitable for their use in devices that encompass from crystalline phase sensors, safety markers, biomedical applications, light emitting diodes, as well as spintronic devices. Finally, it has been demonstrated that the encapsulation with aluminium oxide nanofilms of WSe<sub>2</sub> is a suitable technique for the design and optimization of advanced optoelectronic devices, for which is essential to develop van der Waals two-dimensional (2D) heterostructures.

## Capítulo 8

# Contribución científica

1. A. Mariscal, A. Quesada, Aitana Tarazaga Martín-Luengo, Alberta Bonanni, J.F. Fernández, Rosalía Serna; “Europium monoxide nanocrystalline thin films with high near-infrared transparency”; 2018, Applied Surface Science. *En revisión*.
2. Ivan Camps, Antonio Mariscal, Lorenzo Calvo-Barrio, Rosalía Serna; “White cathodoluminescence emission from Eu-doped SiAlON thin films”. 2018, Physica Status Solidi A. *En revisión*.
3. Javier Martín-Sánchez, Antonio Mariscal, Marta De Luca, Aitana Tarazaga Martín-Luengo, Georg Gramse, Alma Halilovic, Rosalía Serna, Alberta Bonanni, Ilaria Zardo, Rinaldo Trotta, Armando Rastelli; “Effects of dielectric stoichiometry on the photoluminescence properties of encapsulated WSe<sub>2</sub> monolayers”; 2018, Nano Research 11(3), pp. 1399-1414;  
<https://doi.org/10.1007/s12274-017-1755-4>
4. Blázquez O., Martín G., Camps I., Mariscal A., López-Vidrier J., Ramírez J.M., Hernández S., Estradé S., Peiró F., Serna R., Garrido B.; “Memristive behaviour of Si-Al oxynitride thin films: The role of oxygen and nitrogen vacancies in the electroforming process”; 2018, Nanotechnology 29(23), 235702;  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aab744>
5. Javier Martín-Sánchez, Rinaldo Trotta, Antonio Mariscal, Rosalía Serna, Giovanni Piredda, Sandra Stroj, Johannes Edlinger, Christian Schimpf, Johannes Aberl,

- Thomas Lettner, Johannes Wildmann, Huiying Huang, Xueyong Yuan, Dorian Ziss, Julian Stangl and Armando Rastelli; “Strain-Tuning of the Optical Properties of Semiconductor Nanomaterials by Integration onto Piezoelectric Actuators”; 2018, Semiconductor Science and Technology, 33(1), 013001;  
<http://iopscience.iop.org/10.1088/1361-6641/aa9b53>
6. V. Fuertes, A. Mariscal, R. Serna, F.J. Mompeán, M. García-Hernández, J.F. Fernández, E. Enríquez; “Multifunctional ZnO/Fe-O and graphene oxide nanocomposites: Enhancement of optical and magnetic properties”; Journal of the European Ceramic Society; 2017, *Materiales cerámicos*, 37(12), pp. 3747-3758;  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.026>
7. I. Camps, A. Mariscal, R. Serna; “Preparation and broadband white emission of Eu-doped thin films based on SiAlON”; 2017, *Journal of Luminescence*, 191, pp. 97-101;  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.10.040>
8. A. Mariscal, A. Quesada, I. Camps, F.J. Palomares, J.F. Fernández, R. Serna; “Tuning Eu<sup>3+</sup> emission in europium sesquioxide films by changing the crystalline phase”. 2016, *Applied Surface Science*, 374, pp. 71-76;  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.183>
9. I. Camps, J.M. Ramírez, A. Mariscal, R. Serna, B. Garrido, M. Perálvarez, J. Carerras, N.P. Barradas, L.C. Alves, E. Alves; “Optical performance of thin films produced by the pulsed laser deposition of SiAlON and Er targets”; 2015, *Applied Surface Science*, 336, pp. 274-277;  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.013>
10. S. Domínguez-Meister, S. El Mrabet, R. Escobar-Galindo, A. Mariscal, M.C. Jiménez de Haro, A. Justo, M. Brizuela, T.C. Rojas, J.C. Sánchez-López; “Role of Y in the oxidation resistance of CrAlYN coatings”. 2015, *Applied Surface Science*, 353, pp. 504-511;  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.099>
11. E. Gracia-Escosa, I. Carcia, J. C. Sanchez-Lopez, Manuel David Abad, A. Mariscal, M.A. Arenas, J. de Damborenea, A. Conde; “Tribocorrosion behavior of TiBxCy/a-C

---

nanocomposite coating in strong oxidant disinfectant solutions". 2015, Surface and Coatings Technology , 263, pp. 78-85;

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.047>

12. I. Ciarsolo, X. Fernandez, U. Ruiz de Gopegui, C. Zubizarreta, M.D. Abad, A. Mariscal, I. Caretti, I. Jimenez, J. C. Sanchez-Lopez; "Tribological comparison of different C-based coatings in lubricated and unlubricated conditions". 2014, Surface and Coatings Technology, 257, pp. 278-285;

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.068>





## Capítulo 9

# Acrónimos

A continuación se definen los acrónimos utilizados en esta tesis ordenados por orden alfabético:

- 2D: Material bidimensional. Del inglés “Two-Dimensional”.
- AFM: Microscopía de fuerzas atómicas. Del inglés “Atomic Force Microscopy”.
- ALD: Depósito de capas atómicas. Del inglés “Atomic Layer Deposition”.
- EDX: Espectrómetro de dispersión de energía de rayos X. Del inglés “Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy”.
- FET: Transistor de efecto campo. Del inglés “Field-Effect Transistor”.
- FC: Medida de campo disminuyendo la temperatura. Del inglés “Field Cooling”.
- FFT: Transformada rápida de Fourier. Del inglés “Fast Fourier Transform”.
- FH: Medida de campo aumentando la temperatura. Del inglés “Field Heating”.
- FWHM: Anchura a media altura. Del inglés “Full Width at Half Maximum”.
- HAADF: Campo oscuro anular de alto ángulo. Del inglés “High-Angle Annular Dark-Field”.
- HRTEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Del inglés “High-Resolution Transmission Electron Microscopy”.

- IRC: Índice de refracción complejo.
- KPFM: Microscopía de fuerzas por sonda de Kelvin. Del inglés “Kelvin Probe Force Microscopy”
- LED: Diodo emisor de luz. Del inglés “Light-Emitting Diode”
- LT: Baja temperatura. Del inglés “Low Temperature”
- MBE: Crecimiento epitaxial por haces moleculares. Del inglés “Molecular Beam Epitaxy”
- Micro-PL: Micro-fotoluminiscencia. Del inglés “Micro-Photoluminiscense”.
- ECM: Error cuadrático medio. En inglés MSE (“Mean Square Error”).
- NIR: Infrarrojo cercano. Del inglés “Near-Infrared”.
- NUV: Ultravioleta cercano. Del inglés “Near-Ultraviolet”.
- PECVD: Deposición química de vapor asistida por plasma. Del inglés “Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”.
- PL: Fotoluminiscencia. Del inglés “Photoluminiscense”.
- PLD: Deposito por láser pulsado. Del inglés “Pulsed Laser Deposition”.
- RBS: Espectrometría retrodispersiva de Rutherford. Del inglés “Rutherford Backscattering Spectrometry”.
- RT: Temperatura ambiente. Del inglés “Room Temperature”.
- SE: Elipsometría espectroscópica. Del inglés “Spectroscopic ellipsometry”.
- SEM: Microscopio electrónico de barrido. Del inglés “Scanning Electron Microscope”.
- STEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido. Del inglés “Scanning Transmission Electron Microscope”.
- TEM: Microscopio electrónico de transmisión. Del inglés “Transmission Electron Microscopy”.
- UHV: Ultra alto vacío. Del inglés “Ultra High Vacuum”.

- 
- UV: Ultravioleta. Del inglés “Ultraviolet”.
  - XPS: Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X. Del inglés “X-Ray Photoelectron Spectroscopy”.
  - XRD: Difracción de rayos X. Del inglés “X-Ray Powder Diffraction”.
  - ZFC: Medida a campo cero disminuyendo la temperatura. Del inglés “Zero Field Cooling”.



# Bibliografia

- [1] Gerard Panczer Michael Gaft, Renata Reisfeld. *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer, 2005. ISBN 9780874216561. 1–368 pp.
- [2] G. Güntherodt. Optical properties and electronic structure of europium chalcogenides. *Phys. Condens. Matter*, 18(1):37–78, 1974.
- [3] B. R. Judd. Hypersensitive transitions in rare-earth ions, jan 1966. ISSN 00219606.
- [4] W S Choi, S S A Seo, and H N Lee. 12 - Optoelectronics: Optical properties and electronic structures of complex metal oxides. In G Koster, M Huijben, and G Rijnders, editors, *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 331–363. Woodhead Publishing, 2015. ISBN 978-1-78242-245-7.
- [5] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, 70(4):1039–1263, oct 1998.
- [6] Andrew M Smith and Shuming Nie. Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Accounts of Chemical Research*, 43(2):190–200, feb 2010.
- [7] Michael Ashton, Joshua Paul, Susan B. Sinnott, and Richard G. Hennig. Topology-Scaling Identification of Layered Solids and Stable Exfoliated 2D Materials. *Physical Review Letters*, 118(10), oct 2017.
- [8] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13): 136805, sep 2010.

- [9] Hans M Christen and G Eres. Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides. *J. Phys.: Condens. Mat.*, 20(26):264005, 2008.
- [10] David P. Norton. Pulsed laser deposition of complex materials: Progress toward applications. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*, pages 1–31, 2006.
- [11] Rajiv K. Singh. Spatial thickness variations in laser-deposited thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 45(1-3):180–185, mar 1997.
- [12] Mihai Stafe, Aurelian Marcu, and Niculae N. Puscas. Laser-matter interaction above the plasma ignition threshold intensity. *Springer Series in Surface Sciences*, 53:77–141, 2014.
- [13] J. Schou. Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film. *Applied Surface Science*, 255(10):5191–5198, 2009.
- [14] Adrián Quesada, Adolfo del Campo, and José F. Fernández. Sintering behaviour and translucency of dense Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(7):1803–1808, 2014.
- [15] Ron Jenkins and Robert L. Snyder. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. Wiley, 1996. ISBN 9781118520994. 403 pp.
- [16] C. Suryanarayana and M. Grant Norton. X-Rays and Diffraction. In *X-Ray Diffraction*, pages 3–19. Springer US, Boston, MA, 1998.
- [17] A. L. Patterson. The scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10):978–982, 1939.
- [18] Hiroyuki. Fujiwara and Wiley InterScience (Online service). *Spectroscopic ellipsometry : principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 9780470016084. 369 pp.
- [19] Ihor Studenyak, Mladen Kranj, and Mykhailo Kurik. Urbach Rule in Solid State Physics. *International Journal of Optics and Applications*, 4(3):76–83, jun 2014.

- [20] Marius Grundmann. Kramers-Kronig Relations. In *The Physics of Semiconductors*, pages 775–776. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. ISBN 9781139023979.
- [21] G. E. Jellison and F. A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*, 69(3):371–373, jun 1996.
- [22] P. Petrik. Parameterization of the dielectric function of semiconductor nanocrystals. *Physica B: Condensed Matter*, 453:2–7, nov 2014.
- [23] G. D. Cody, B. G. Brooks, and B. Abeles. Optical absorption above the optical gap of amorphous silicon hydride. *Solar Energy Materials*, 8(1-3):231–240, nov 1982.
- [24] Wonbong Choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, and Young Hee Lee. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications, apr 2017. ISSN 18734103.
- [25] Alexander E. Mag-Isa, Jae Hyun Kim, Hak Joo Lee, and Chung Seog Oh. A systematic exfoliation technique for isolating large and pristine samples of 2D materials. *2D Materials*, 2(3):034017, sep 2015.
- [26] Yuan Huang, Eli Sutter, Norman N. Shi, Jiabao Zheng, Tianzhong Yang, Dirk Englund, Hong Jun Gao, and Peter Sutter. Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials. *ACS Nano*, 9(11):10612–10620, nov 2015.
- [27] Cheol Seong Hwang. *Atomic Layer Deposition for Semiconductors*. Springer Publishing Company, Incorporated, 2013. ISBN 1461480531, 9781461480532.
- [28] Leliang Li, Jun Zheng, Yuhua Zuo, Buwen Cheng, and Qiming Wang. Strong Eu<sup>2+</sup> light emission in Eu silicate through Eu<sup>3+</sup> reduction in Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si multilayer deposited on Si substrates. *Nanoscale research letters*, 8(1):194, apr 2013.
- [29] I. Camps, A. Mariscal, and R. Serna. Preparation and broadband white emission of Eu-doped thin films based on SiAlON. *Journal of Luminescence*, 191:97–101, nov 2017.

- [30] Gabriele Bellocchi, Giorgia Franzò, Fabio Iacona, Simona Boninelli, Tiziana Cesca, Francesco Priolo, and Maria Miritello. Eu 3+ reduction and efficient light emission in Eu2O3 films deposited on Si substrates. *Optics Express*, 20(5):5501–5507, feb 2012.
- [31] Ting Zhang, Xin Ou, Weifeng Zhang, Jiang Yin, Yidong Xia, and Zhiguo Liu. High-k -rare-earth-oxide Eu 2 O 3 films for transparent resistive random access memory (RRAM) devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(6):065302, feb 2014.
- [32] Shosuke Mochizuki, Tauto Nakanishi, Yuya Suzuki, and Kimihiro Ishi. Reversible photoinduced spectral change in Eu2O3 at room temperature. *Applied Physics Letters*, 79(23):3785–3787, dec 2001.
- [33] Hiroki Iwanaga, Akio Amano, Fumihiko Aiga, Kohichi Harada, and Masayuki Oguchi. Development of ultraviolet LED devices containing europium (III) complexes in fluorescence layer. In *Journal of Alloys and Compounds*, volume 408-412, pages 921–925. Elsevier, feb 2006.
- [34] Taehyung Kim and Shinhoo Kang. Potential red phosphor for UV-white LED device. *Journal of Luminescence*, 122-123(1-2):964–966, jan 2007.
- [35] Huan Jiao, Jiaguo Wang, Fuhui Liao, Shujian Tian, and Xiping Jing. 8 Huan Jiao, Jiaguo Wang, Fuhui Liao, Shujian Tian, and Xiping Jing. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(2):49–51, feb 2004.
- [36] Kyung Taek Rim, Kwon Ho Koo, and Jung Sun Park. Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. *Safety and Health at Work*, 4(1):12–26, mar 2013.
- [37] Himansu Nanda. Preparation and Biocompatible Surface Modification of Redox Altered Cerium Oxide Nanoparticle Promising for Nanobiology and Medicine. *Bioengineering*, 3(4):28, nov 2016.
- [38] Jun Feng, Guomin Shan, Angel Maquieira, Marja E. Koivunen, Bing Guo, Bruce D. Hammock, and Ian M. Kennedy. Functionalized europium oxide nanoparticles used as a fluorescent label in an immunoassay for atrazine. *Analytical Chemistry*, 75(19):5282–5286, 2003.



- 
- [39] C. S. Ciobanu, F. Massuyeau, E. Andronescu, M. S. Stan, A. Dinischiotu, and D. Predoi. Biocompatibility study of europium doped crystalline hydroxyapatite bioceramics. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6(4):1639–1647, 2011.
  - [40] Ekaterina O. Gubernatorova, Xiaobo Liu, Ali Othman, Wayne T. Muraoka, Ekaterina P. Koroleva, Silvana Andreescu, and Alexei V. Tumanov. Europium-Doped Cerium Oxide Nanoparticles Limit Reactive Oxygen Species Formation and Ameliorate Intestinal Ischemia-Reperfusion Injury. *Advanced Healthcare Materials*, 6(14):1700176, jul 2017.
  - [41] Wenlong Xu, Badrul Alam Bony, Cho Rong Kim, Jong Su Baeck, Yongmin Chang, Ji Eun Bae, Kwon Seok Chae, Tae Jeong Kim, and Gang Ho Lee. Mixed lanthanide oxide nanoparticles as dual imaging agent in biomedicine. *Scientific Reports*, 3(1):3210, dec 2013.
  - [42] R. Serna, M. Jiménez De Castro, J. a. Chaos, a. Suárez-García, C. N. Afonso, M. Fernández, and I. Vickridge. Photoluminescence performance of pulsed-laser deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with large erbium concentrations. *Journal of Applied Physics*, 90(10):5120–5125, 2001.
  - [43] R Serna, J C G de Sande, J M Ballesteros, and C N Afonso. Spectroscopic ellipsometry of composite thin films with embedded Bi nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 84(8):4509–4516, 1998.
  - [44] M. Y A Yagoub, H. C. Swart, L. L. Noto, J. H. O’Connel, M. E. Lee, and E. Coetsee. The effects of Eu-concentrations on the luminescent properties of SrF<sub>2</sub>:Eu nanoporphor. *Journal of Luminescence*, 156(1800):150–156, 2014.
  - [45] Jung Soo Kang, Yong Kwang Jeong, Jun Gill Kang, Liyan Zhao, Youngku Sohn, Debabrata Pradhan, and K. T. Leung. Observation of mediated cascade energy transfer in europium-doped ZnO nanowalls by 1,10-phenanthroline. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(4):2142–2147, 2015.
  - [46] Ali H. Reshak, Z. A. Alahmed, J. Bila, Victor V. Atuchin, Bair G. Bazarov, Olga D. Chimitova, Maxim S. Molokeev, Igor P. Prosvirin, and Alexander P. Yelisseyev. Exploration of the Electronic Structure of Monoclinic  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: DFT-Based

- Study and X-ray Photoelectron Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(19):10559–10568, 2016.
- [47] C Caspers, M Müller, A X Gray, A M Kaiser, A Gloskovskii, C S Fadley, W Drube, and C M Schneider. Chemical stability of the magnetic oxide EuO directly on silicon observed by hard x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 84(20):205217, nov 2011.
- [48] En Jin Cho, S. J. Oh, S. Imada, S. Suga, T. Suzuki, and T. Kasuya. Origin of the high-binding-energy structure in the 3d core-level spectra of divalent Eu compounds. *Physical Review B*, 51(15):10146–10149, 1995.
- [49] J. N. Beukers, J. E. Kleibeuker, G. Koster, D. H a Blank, G. Rijnders, H. Hilgenkamp, and A. Brinkman. Epitaxial EuO thin films by pulsed laser deposition monitored by in situ x-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 518(18):5173–5176, 2010.
- [50] K Sangwal and W Kucharczyk. Relationship between density and refractive index of inorganic solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 20(4):522–525, apr 1987.
- [51] D Mergel, D Buschendorf, S Eggert, R Grammes, and B Samset. Density and refractive index of TiO<sub>2</sub> films prepared by reactive evaporation. *Thin Solid Films*, 371(1):218–224, aug 2000.
- [52] R. Serna, J. Gonzalo, A. Suárez-García, C. N. Afonso, J. P. Barnes, A. K. Petford-Long, R. C. Doole, and D. Hole. Structural studies of pulsed-laser deposited nanocomposite metal-oxide films. *Journal of Microscopy*, 201(2):250–255, feb 2001.
- [53] Yolanda Castro, Beatriz Julian, Cédric Boissière, Bruno Viana, Heinz Amenitsch, David Grosso, and Clément Sanchez. Synthesis, characterization and optical properties of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporous thin films. *Nanotechnology*, 18(5):055705, feb 2007.
- [54] Henry R. Hoekstra. Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressure. *Inorganic Chemistry*, 5(5):754–757, may 1966.
- [55] G Chen, N.A Stump, R.G Haire, and J.R Peterson. Study of the phase behavior of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under pressure via luminescence of Eu<sup>3+</sup>. *Journal of Alloys and Compounds*, 181(1-2):503–509, apr 1992.

- [56] Thomas Mairoser, Julia A Mundy, Alexander Melville, Daniel Hodash, Paul Cueva, Rainer Held, Artur Glavic, Jürgen Schubert, David A Muller, Darrell G Schlom, and Andreas Schmehl. High-quality EuO thin films the easy way via topotactic transformation. *Nature Communications*, 6:7716, 2015.
- [57] H. Ennen, U. Kaufmann, G. Pomrenke, J. Schneider, J. Windscheif, and A. Axmann. Rare earth activated luminescence in InP, GaP and GaAs. *Journal of Crystal Growth*, 64(1):165–168, nov 1983.
- [58] A. J. Kenyon. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics, jan 2002. ISSN 00796727.
- [59] M J de Castro, A Suarez-Garcia, R. Serna, C N Afonso, and J G Lopez. Optical activation of Er<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during pulsed laser deposition. *Optical Materials*, 29(5):539–542, jan 2007.
- [60] Brian M. Walsh. Judd-Ofelt theory: principles and practices brian m. walsh. *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, pages 403–433, 2006.
- [61] Chr. Klixbüll Jørgensen and B R Judd. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*, 8(3):281–290, jan 1964.
- [62] Wei Chen, Alan G. Joly, Collin M. Kowalchuk, Jan-Olle Malm, Yining Huang, and Jan-Olov Bovin. Structure, Luminescence, and Dynamics of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles in MCM-41. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(28):7034–7041, 2002.
- [63] HIROSHIGE SUZUKI, TAKAYOSHI ISEKI, and TADASHI MARUYAMA. Study of the Cubic-to-Monoclinic Transformation in Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(9-10):451–451, sep 1976.
- [64] G. Chen, R. G. Haire, and J. R. Peterson. Effect of temperature on the luminescence from eu<sub>2</sub>o<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 102(1):126–131, jan 1993.
- [65] Miwa Okumura, Masaaki Tamatani, Ariane K. Albessard, and Naotoshi Matsuda. Luminescence properties of rare earth ion-doped monoclinic yttrium sesquioxide. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 36(10):6411–6415, oct 1997.

- [66] Bipin Bihari, Hergen Eilers, and Brian M. Tissue. Spectra and dynamics of monoclinic  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 75(1):1–10, jul 1997.
- [67] Ki Woong Chae, Ta Ryeong Park, Chae Il Cheon, Nam In Cho, and Jeong Seog Kim. Luminescence enhancement by the reduction-oxidation synthesis in monoclinic  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE}=\text{Eu}, \text{Gd}$ ) phosphors containing  $\text{Eu}^{3+}$  activator. *Journal of Luminescence*, 132(9):2293–2301, sep 2012.
- [68] Adrián Quesada, Adolfo del Campo, and José F. Fernández. Stabilization of cubic phase in dense  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ceramics. *Materials Letters*, 157:77–80, 2015.
- [69] B T Matthias, R M Bozorth, and J H Van Vleck. Ferromagnetic Interaction in  $\text{EuO}$ . *Physical Review Letters*, 7(5):160–161, sep 1961.
- [70] Avinoam Kornblit and Guenter Ahlers. Heat capacity of  $\text{EuO}$  near the Curie temperature. *Physical Review B*, 11(7):2678–2688, apr 1975.
- [71] Dipta Ghosh, Molly De, and S. De. Electronic structure and magneto-optical properties of magnetic semiconductors: Europium monochalcogenides. *Physical Review B*, 70(11):1–7, 2004.
- [72] Nuttachai Jutong, Ivan Rungger, Cosima Schuster, Ulrich Eckern, Stefano Sanvito, and Udo Schwingenschlögl. Electronic transport through  $\text{EuO}$  spin-filter tunnel junctions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(20):1–10, 2012.
- [73] Pavel V. Lukashev, Aleksander L. Wysocki, Julian P. Velez, Mark Van Schilfgaarde, Sitaram S. Jaswal, Kirill D. Belashchenko, and Evgeny Y. Tsymbal. Spin filtering with  $\text{EuO}$ : Insight from the complex band structure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(22):1–5, 2012.
- [74] J. M. An, S. V. Barabash, V. Ozolins, M. Van Schilfgaarde, and K. D. Belashchenko. First-principles study of phase stability of Gd-doped  $\text{EuO}$  and  $\text{EuS}$ . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83(6):1–14, 2011.

- [75] Pan Liu, Jinke Tang, Juan A. Colón Santana, Kirill D. Belashchenko, and Peter A. Dowben. Ce-doped EuO: Magnetic properties and the indirect band gap. *Journal of Applied Physics*, 109(7):1–4, 2011.
- [76] Juan A. Colón Santana, Joonhee M. An, Ning Wu, Kirill D. Belashchenko, Xianjie Wang, Pan Liu, Jinke Tang, Yaroslav Losovyj, I. N. Yakovkin, and P. A. Dowben. Effect of gadolinium doping on the electronic band structure of europium oxide. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(1):014406, jan 2012.
- [77] Andreas Schmehl, Venu Vaithyanathan, Alexander Herrnberger, Stefan Thiel, Christoph Richter, Marco Liberati, Tassilo Heeg, Martin Röckerath, Lena Fitting Kourkoutis, Sebastian Mühlbauer, Peter Böni, David a Muller, Yuri Barash, Jürgen Schubert, Yves Idzerda, Jochen Mannhart, and Darrell G Schlom. Epitaxial integration of the highly spin-polarized ferromagnetic semiconductor EuO with silicon and GaN. *Nature materials*, 6(11):882–887, 2007.
- [78] A. Melville, T. Mairoser, A. Schmehl, D. E. Shai, E. J. Monkman, J. W. Harter, T. Heeg, B. Hollander, J. Schubert, K. M. Shen, J. Mannhart, and D. G. Schlom. Lutetium-doped EuO films grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 100(22), 2012.
- [79] J. C. Suits and Kenneth Lee. Giant magneto-optical Kerr effect in EuO. *Journal of Applied Physics*, 42(8):3258–3260, jul 1971.
- [80] T. S. Santos, J. S. Moodera, K. V. Raman, E. Negusse, J. Holroyd, J. Dvorak, M. Liberati, Y. U. Idzerda, and E. Arenholz. Determining exchange splitting in a magnetic semiconductor by spin-filter tunneling. *Physical Review Letters*, 101(14):1–4, 2008.
- [81] Tiffany S. Santos and Jagadeesh S. Moodera. Observation of spin filtering with a ferromagnetic EuO tunnel barrier. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 69:1–4, 2004.
- [82] C Caspers, M Müller, A X Gray, A M Kaiser, A Gloskovskii, C S Fadley, W Drube, and C M Schneider. Chemical stability of the magnetic oxide EuO directly on silicon

- observed by hard x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 84(20):205217, nov 2011.
- [83] R. Sutarto, S. G. Altendorf, B. Coloru, M. Moretti Sala, T. Haupricht, C. F. Chang, Z. Hu, C. Schüßler-Langeheine, N. Hollmann, H. Kierspel, H. H. Hsieh, H. J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng. Epitaxial and layer-by-layer growth of EuO thin films on yttria-stabilized cubic zirconia (001) using MBE distillation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(20):1–9, 2009.
- [84] Packpoom Sukveeradachgul and Wanchai Pijitrojana. The characterization of EuO nanocrystals using synchrotron light. *Applied Surface Science*, 254(23):7651–7654, 2008.
- [85] Antonio Pereira, Sébastien Bonhommeau, Sergey Sirotkin, Sarah Desplanche, Mamadouba Kaba, Catalin Constantinescu, Abdou Karim Diallo, David Talaga, Jose Penuelas, Christine Videlot-Ackermann, Anne Patricia Alloncle, Philippe Delaporte, and Vincent Rodriguez. Morphological and crystalline characterization of pulsed laser deposited pentacene thin films for organic transistor applications. *Applied Surface Science*, 418:446–451, 2017.
- [86] Rik Groenen, Jasper Smit, Kasper Orsel, Arturas Vailionis, Bert Bastiaens, Mark Huijben, Klaus Boller, Guus Rijnders, and Gertjan Koster. Research Update: Stoichiometry controlled oxide thin film growth by pulsed laser deposition. *APL Materials*, 3(7):070701, 2015.
- [87] Chul-Hee Min, Suyeon Cho, Seung-Hyuk Lee, Deok-Yong Cho, Won Goo Park, Jae Gwan Chung, Eunha Lee, Jae Cheol Lee, Benayad Anass, Jae Hak Lee, Cheol Seong Hwang, and Se-Jung Oh. Effect of oxygen partial pressure on the Fermi level of ZnO<sub>1-x</sub> films fabricated by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 96(20):201907, may 2010.
- [88] R. Dittmann. Stoichiometry in epitaxial oxide thin films. In *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, pages 231–261. Elsevier, 2015. ISBN 9781782422457.
- [89] Mihai Stafe, Aurelian Marcu, and Niculae N. Puscas. Material removal and deposition by pulsed laser ablation and associated phenomena. *Springer Series in Surface Sciences*, 53:143–214, 2014.

- 
- [90] O. Sanz, J. Gonzalo, A. Perea, J. M. Fernández-Navarro, C. N. Afonso, and J. García López. Wide transparency range and high refractive index lead-niobium-germanate glass thin films. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 79(8):1907–1911, 2004.
- [91] J.A. Chaos, J. Gonzalo, C.N. Afonso, J. Perrière, and M.T. García-González. Growth of stoichiometric and textured LiNbO<sub>3</sub> films on Si by pulsed laser deposition. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 72(6):705–710, jun 2001.
- [92] R. Perez-Casero, J. Perrière, A. Gutierrez-Llorente, D. Defourneau, E. Millon, W. Seiler, and L. Soriano. Thin films of oxygen-deficient perovskite phases by pulsed-laser ablation of strontium titanate. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75(16):165317, apr 2007.
- [93] Y. Davila, A. Petitmangin, C. Hebert, J. Perrire, and W. Seiler. Oxygen deficiency in oxide films grown by PLD. *Applied Surface Science*, 257(12):5354–5357, 2011.
- [94] C. Hebert, A. Petitmangin, J. Perrire, E. Millon, A. Petit, L. Binet, and P. Barboux. Phase separation in oxygen deficient gallium oxide films grown by pulsed-laser deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1):135–139, mar 2012.
- [95] J. Perrière, C. Hebert, A. Petitmangin, X. Portier, W. Seiler, and M. Nistor. Formation of metallic nanoclusters in oxygen deficient indium tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, 109(12):123704, jun 2011.
- [96] R. Gomez-San Roman, R. Pérez Casero, C. Maréchal, J. P. Enard, and J. Perrière. <sup>18</sup>O isotopic tracer studies of the laser ablation of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Journal of Applied Physics*, 80(3):1787–1793, aug 1996.
- [97] T E Itina, W Marine, M Autric, and I Introduction. Nonstationary effects in pulsed laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 85(11):7905–7908, 1999.
- [98] Mihai Stafe, Aurelian Marcu, and Niculae N. Puscas. Material removal and deposition by pulsed laser ablation and associated phenomena. *Springer Series in Surface Sciences*, 53:143–214, 2014.
- [99] R. Vercaemst, D. Poelman, R.L. Van Meirhaeghe, L. Fiermans, W.H. Laffère, and F. Cardon. An XPS study of the dopants’ valence states and the composition of

- CaS1 - xSex:Eu and SrS1 - xSex:Ce thin film electroluminescent devices. *Journal of Luminescence*, 63(1-2):19–30, 1995.
- [100] R. Vercaemst, D. Poelman, L. Fiersmans, R.L. Van Meirhaege, W.H. Laflere, and F. Cardon. A detailed XPS study of the rare earth compounds EuS and EuF3. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 74:45–56, 1995.
- [101] D Z Hu, F M Pan, X M Lu, and J S Zhu. Influence of laser energy on the crystallization of Ge 2Sb 2Te 5 thin film prepared by pulsed laser deposition. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 208(12):2749–2752, 2011.
- [102] H. He, M. Xiao, Q. Zhong, Y. C. Fu, X. M. Shen, and J. M. Zeng. Influence of laser pulse energy on the microstructure and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films by one-step pulsed laser deposition. *Ceramics International*, 40(8 PART B):13263–13267, sep 2014.
- [103] Gurpreet Kaur, Anirban Mitra, and K. L. Yadav. Influence of Beam Energy on the Properties of Pulsed Laser Deposited Al-Doped ZnO Thin Films. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 14(5):922–930, sep 2015.
- [104] Wonyoung Lee, Hee Joon Jung, Min Hwan Lee, Young-Beom Kim, Joong Sun Park, Robert Sinclair, and Fritz B. Prinz. Oxygen Surface Exchange at Grain Boundaries of Oxide Ion Conductors. *Advanced Functional Materials*, 22(5):965–971, mar 2012.
- [105] Garnett W. Bryant and W. Jaskolski. Surface effects on capped and uncapped nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(42):19650–19656, 2005.
- [106] Daniel A. Ruddy, Peter T. Erslev, Susan E. Habas, Jason A. Seabold, and Nathan R. Neale. Surface chemistry exchange of alloyed germanium nanocrystals: A pathway toward conductive group IV nanocrystal films. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(3):416–421, feb 2013.
- [107] Tricia L. Meyer, Ryan Jacobs, Dongkyu Lee, Lu Jiang, John W. Freeland, Changhee Sohn, Takeshi Egami, Dane Morgan, and Ho Nyung Lee. Strain control of oxygen kinetics in the Ruddlesden-Popper oxide La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>. *Nature Communications*, 9(1):92, dec 2018.



- 
- [108] Jonathan R. Petrie, Chandrima Mitra, Hyoungjeen Jeon, Woo Seok Choi, Tricia L. Meyer, Fernando A. Reboredo, John W. Freeland, Gyula Eres, and Ho Nyung Lee. Strain Control of Oxygen Vacancies in Epitaxial Strontium Cobaltite Films. *Advanced Functional Materials*, 26(10):1564–1570, mar 2016.
- [109] Andreas Herklotz, Dongkyu Lee, Er Jia Guo, Tricia L Meyer, Jonathan R Petrie, and Ho Nyung Lee. Strain coupling of oxygen non-stoichiometry in perovskite thin films, dec 2017. ISSN 1361648X.
- [110] Tam Mayeshiba and Dane Morgan. Strain effects on oxygen migration in perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(4):2715–2721, dec 2015.
- [111] H. A. Eick, N. C. Baenziger, and L. Eyring. Lower Oxides of Samarium and Europium. The Preparation and Crystal Structure of  $\text{SmO}_{0.4-0.6}\text{SmO}$  and  $\text{EuO}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 78(20):5147–5149, oct 1956.
- [112] Yunlong Liao, Wei Cao, John W. Connell, Zhongfang Chen, and Yi Lin. Evolution of Moiré Profiles from van der Waals Superstructures of Boron Nitride Nanosheets. *Scientific Reports*, 6(1):26084, sep 2016.
- [113] Z. G. Chen, Z. P. Xu, M. Zhang, Y. Zhou, M. Liu, T. Patten, G. Y. Liu, H. Li, X. C. Zeng, and L. Tan. Two-dimensional crystallization of hexagonal bilayer with Moiré patterns. *Journal of Physical Chemistry B*, 116(14):4363–4369, 2012.
- [114] Xingzhi Zhou, Kelvin HL Zhang, Jie Xiong, Ju-hyun Park, James H Dickerson, and Weidong He. Size- and dimensionality-dependent optical, magnetic and magneto-optical properties of binary europium-based nanocrystals:  $\text{EuX}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). *Nanotechnology*, 27(19):192001, 2016.
- [115] R. Caballero, I. Victorov, R. Serna, J. M. Cano-Torres, C. Maffiotte, E. Garcia-Llamas, J. M. Merino, M. Valakh, I. Bodnar, and M. León. Band-gap engineering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals and influence of the surface properties. *Acta Materialia*, 79:181–187, oct 2014.
- [116] Bernard Wenger, Pabitra K. Nayak, Xiaoming Wen, Sameer V. Kesava, Nakita K. Noel, and Henry J. Snaith. Consolidation of the optoelectronic properties

- of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  perovskite single crystals. *Nature Communications*, 8(1):590, dec 2017.
- [117] Philipp Löper, Michael Stuckelberger, Bjoern Niesen, Jérémie Werner, Miha Filipič, Soo-Jin Moon, Jun-Ho Yum, Marko Topič, Stefaan De Wolf, and Christophe Ballif. Complex Refractive Index Spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Thin Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(1):66–71, jan 2015.
- [118] Hiroyuki Fujiwara and Michio Kondo. Effects of carrier concentration on the dielectric function of  $\text{ZnO}:\text{Ga}$  and  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 71(7):075109, feb 2005.
- [119] Shakeel S Dalal, Diane M Walters, Ivan Lyubimov, Juan J de Pablo, and M D Ediger. Tunable molecular orientation and elevated thermal stability of vapor-deposited organic semiconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(14):4227–4232, apr 2015.
- [120] Wojciech Ogieglo, Herbert Wormeester, Klaus Jochen Eichhorn, Matthias Wessling, and Nieck E. Benes. In situ ellipsometry studies on swelling of thin polymer films: A review, mar 2015. ISSN 00796700.
- [121] Johann Toudert, Rosalia Serna, and Miguel Jiménez De Castro. Exploring the optical potential of nano-bismuth: Tunable surface plasmon resonances in the near ultraviolet-to-near infrared range. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(38):20530–20539, 2012.
- [122] Yajie Jiang, Supriya Pillai, and Martin A. Green. Realistic Silver Optical Constants for Plasmonics. *Scientific Reports*, 6(1):30605, nov 2016.
- [123] Zengji Yue, Gaolei Xue, Juan Liu, Yongtian Wang, and Min Gu. Nanometric holograms based on a topological insulator material. *Nature Communications*, 8:15354, may 2017.
- [124] Hsiang Lin Liu, Chih Chiang Shen, Sheng Han Su, Chang Lung Hsu, Ming Yang Li, and Lain Jong Li. Optical properties of monolayer transition metal dichalcogenides

- probed by spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 105(20):201905, nov 2014.
- [125] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(15):155413, apr 2010.
- [126] Stefan Schöche, Nina Hong, Mohammadreza Khorasaninejad, Antonio Ambrosio, Emanuele Orabona, Pasqualino Maddalena, and Federico Capasso. Optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide determined by spectroscopic ellipsometry. *Applied Surface Science*, 421:778–782, nov 2017.
- [127] Amritendu Roy, Somdutta Mukherjee, Surajit Sarkar, Sushil Auluck, Rajendra Prasad, Rajeev Gupta, and Ashish Garg. Effects of site disorder, off-stoichiometry and epitaxial strain on the optical properties of magnetoelectric gallium ferrite. *Journal of Physics Condensed Matter*, 24(43):435501, oct 2012.
- [128] Seungyang Heo, Chadol Oh, Junwoo Son, and Hyun Myung Jang. Influence of tensile-strain-induced oxygen deficiency on metal- insulator transitions in NdNiO 3-sigma epitaxial thin films. *Scientific Reports*, 7(1):4681, dec 2017.
- [129] A. Vailionis. The effects of strain on crystal structure and properties during epitaxial growth of oxides. In *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, pages 175–207. Elsevier, 2015. ISBN 9781782422457.
- [130] C. Leon and J. Santamaria. Defects, impurities, and transport phenomenon in oxide crystals. In *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, pages 209–229. Elsevier, 2015. ISBN 9781782422457.
- [131] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam, and W. Paulson. Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation. *Journal of Applied Physics*, 83(6):3323–3336, jun 1998.

- [132] C. Caspers, A. Gloskovskii, M. Gorgoi, C. Besson, M. Luysberg, K. Z. Rushchanskii, M. Ležaić, C. S. Fadley, W. Drube, and M. Müller. Interface Engineering to Create a Strong Spin Filter Contact to Silicon. *Scientific Reports*, 6:1–11, 2016.
- [133] T. Kasuya. S-F Exchange Interactions and Magnetic Semiconductors. *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences*, 3(2):131–164, 1972.
- [134] P. Petrik. Parameterization of the dielectric function of semiconductor nanocrystals. *Physica B: Condensed Matter*, 453:2–7, 2014.
- [135] S. V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals (Cambridge Studies in Modern Optics)*. Cambridge Studies in Modern Optics, 1998. ISBN 0521582415. 245 pp.
- [136] Martina Müller, Guo Xing Miao, and Jagadeesh S. Moodera. Thickness dependence of ferromagnetic- and metal-insulator transition in thin EuO films. *Journal of Applied Physics*, 105(7):7–10, 2009.
- [137] Chao Liu and Z John Zhang. Size-dependent superparamagnetic properties of Mn spinel ferrite nanoparticles synthesized from reverse micelles. *Chemistry of Materials*, 13(14):2092–2096, 2001.
- [138] Wei Liu, Jiahao Kang, Deblina Sarkar, Yasin Khatami, Debdeep Jena, and Kaustav Banerjee. Role of metal contacts in designing high-performance monolayer n-type WSe<sub>2</sub> field effect transistors. *Nano Letters*, 13(5):1983–1990, may 2013.
- [139] Alexander V. Kolobov and Junji Tominaga. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*, volume 239 of *Springer Series in Materials Science*. Springer International Publishing, Cham, 2016. ISBN 978-3-319-31449-5.
- [140] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, and Michael S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, nov 2012. ISSN 17483395.
- [141] Keliang He, Nardeep Kumar, Liang Zhao, Zefang Wang, Kin Fai Mak, Hui Zhao, and Jie Shan. Tightly bound excitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 113(2):026803, jul 2014.

- [142] Sefaattin Tongay, Jian Zhou, Can Ataca, Jonathan Liu, Jeong Seuk Kang, Tyler S. Matthews, Long You, Jingbo Li, Jeffrey C. Grossman, and Junqiao Wu. Broad-range modulation of light emission in two-dimensional semiconductors by molecular physisorption gating. *Nano Letters*, 13(6):2831–2836, jun 2013.
- [143] Yifei Yu, Yiling Yu, Chao Xu, Yong Qing Cai, Liqin Su, Yong-Wei Zhang, Yong Wei Zhang, Kenan Gundogdu, and Linyou Cao. Engineering Substrate Interactions for High Luminescence Efficiency of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. *Advanced Functional Materials*, 26(26):4733–4739, jul 2016.
- [144] Michele Buscema, Gary A. Steele, Herre S. J. van der Zant, and Andres Castellanos-Gomez. The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS<sub>2</sub>. *Nano Research*, 7(4):1–11, apr 2014.
- [145] Hongyan Shi, Rusen Yan, Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, Bo Gao, Andras Kis, Debdeep Jena, Huili Grace Xing, and Libai Huang. Exciton dynamics in suspended monolayer and few-layer MoS<sub>2</sub> crystals. *ACS Nano*, 7(2):1072–1080, feb 2013.
- [146] Andres Castellanos-Gomez, Michele Buscema, Rianda Molenaar, Vibhor Singh, Laurens Janssen, Herre S.J. Van Der Zant, and Gary A Steele. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Materials*, 1(1):011002, apr 2014.
- [147] Joshua D. Wood, Spencer A. Wells, Deep Jariwala, Kan Sheng Chen, EunKyung Cho, Vinod K. Sangwan, Xiaolong Liu, Lincoln J. Lauhon, Tobin J. Marks, and Mark C. Hersam. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation. *Nano Letters*, 14(12):6964–6970, dec 2014.
- [148] Debdeep Jena and Aniruddha Konar. Enhancement of carrier mobility in semiconductor nanostructures by dielectric engineering. *Physical Review Letters*, 98(13):136805, mar 2007.
- [149] Dominik Kufer and Gerasimos Konstantatos. Highly Sensitive, Encapsulated MoS<sub>2</sub> Photodetector with Gate Controllable Gain and Speed. *Nano Letters*, 15(11):7307–7313, nov 2015.

- [150] Jun Hong Park, Sara Fathipour, Iljo Kwak, Kasra Sardashti, Christopher F. Ahles, Steven F. Wolf, Mary Edmonds, Suresh Vishwanath, Huili Grace Xing, Susan K. Fullerton-Shirey, Alan Seabaugh, and Andrew C. Kummel. Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on WSe<sub>2</sub> Functionalized by Titanyl Phthalocyanine. *ACS Nano*, 10(7): 6888–6896, jul 2016.
- [151] Markus A. Huber, Fabian Mooshammer, Markus Plankl, Leonardo Viti, Fabian Sandner, Lukas Z. Kastner, Tobias Frank, Jaroslav Fabian, Miriam S. Vitiello, Tyler L. Cocker, and Rupert Huber. Femtosecond photo-switching of interface polaritons in black phosphorus heterostructures. *Nature Nanotechnology*, 12(3):207–211, mar 2017.
- [152] D Sercombe, S Schwarz, O. Del Pozo-Zamudio, F Liu, B J Robinson, E a Chekhovich, I. I Tartakovskii, O Kolosov, and a I Tartakovskii. Optical investigation of the natural electron doping in thin MoS<sub>2</sub> films deposited on dielectric substrates. *Scientific Reports*, 3:3489, 2013.
- [153] G. Plechinger, F. X. Schrettenbrunner, J. Eroms, D. Weiss, C. Schüller, and T. Korn. Low-temperature photoluminescence of oxide-covered single-layer MoS<sub>2</sub>. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 6(3):126–128, 2012.
- [154] Yuxuan Lin, Xi Ling, Lili Yu, Shengxi Huang, Allen L. Hsu, Yi Hsien Lee, Jing Kong, Mildred S. Dresselhaus, and Tomás Palacios. Dielectric screening of excitons and trions in single-layer MoS<sub>2</sub>. *Nano Letters*, 14(10):5569–5576, oct 2014.
- [155] J. Houska, J. Blazek, J. Rezek, and S. Proksova. Overview of optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by various techniques. *Thin Solid Films*, 520(16):5405–5408, jun 2012.
- [156] J. López, J. Martínez, N. Abundiz, D. Domínguez, E. Murillo, F. F. Castellón, R. Machorro, M. H. Fariás, and H. Tiznado. Thickness effect on the optical and morphological properties in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nanolaminate thin films prepared by atomic layer deposition. *Superlattices and Microstructures*, 90:265–273, feb 2016.
- [157] S I Anisimov, D Bäuerle, and B S Luk'yanchuk. Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials. *Phys. Rev. B*, 48(16):12076–12081, oct 1993.

- [158] M. Tyunina, K. Sreenivas, C. Bjormander, J. Wittborn, and K. V. Rao. An experimental study and modeling of the thickness distribution in pulsed laser deposited ferroelectric thin films. *Applied Surface Science*, 96-98(95):831–835, 1996.
- [159] J. P. Barnes, A. K. Petford-Long, A. Suárez-García, and R. Serna. Evidence for shallow implantation during the growth of bismuth nanocrystals by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 93(10 1):6396–6398, may 2003.
- [160] Igor Aharonovich, Dirk Englund, and Milos Toth. Solid-state single-photon emitters. *Nature Photonics*, 10:631, sep 2016.
- [161] Lanxia Cheng, Xiaoye Qin, Antonio T. Lucero, Angelica Azcatl, Jie Huang, Robert M. Wallace, Kyeongjae Cho, and Jiyoung Kim. Atomic layer deposition of a high-k dielectric on MoS<sub>2</sub> using trimethylaluminum and ozone. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(15):11834–11838, 2014.
- [162] Jörg Haeberle, Karsten Henkel, Hassan Gargouri, Franziska Naumann, Bernd Gruska, Michael Arens, Massimo Tallarida, and Dieter Schmeißer. Ellipsometry and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 4:732–742, 2013.
- [163] V Naumann, M Otto, R B Wehrspohn, M Werner, and C Hagendorf. Interface and Material Characterization of Thin ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers on Crystalline Silicon. *Energy Procedia*, 27:312–318, 2012.
- [164] J. P. Barnes, N Beer, A K Petford-Long, A Suárez-García, R Serna, D Hole, M Weyland, and P A Midgley. Resputtering and morphological changes of Au nanoparticles in nanocomposites as a function of the deposition conditions of the oxide capping layer. *Nanotechnology*, 16(6):718–723, jun 2005.
- [165] A. Klein, Y. Tomm, R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, M. Lux-Steiner, and E. Bucher. Photovoltaic properties of WSe<sub>2</sub>single-crystals studied by photoelectron spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 51(2):181–191, feb 1998.
- [166] Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Kiran Kumar Amara, Jing Ren Pang, Minglin Toh, Xin Zhang, Christian Kloc, Ping Heng Tan, and Goki Eda. Lattice dynamics in mono- and few-layer sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *Nanoscale*, 5(20):9677, sep 2013.

- [167] C. Rice, R. J. Young, R. Zan, U. Bangert, D. Wolverson, T. Georgiou, R. Jalil, and K. S. Novoselov. Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 87(8):081307, feb 2013.
- [168] Biswanath Chakraborty, Achintya Bera, D. V. S. Muthu, Somnath Bhowmick, U. V. Waghmare, and A. K. Sood. Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS<sub>2</sub> transistor. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(16):161403, apr 2012.
- [169] Andreas V. Stier, Nathan P. Wilson, Genevieve Clark, Xiaodong Xu, and Scott A. Crooker. Probing the Influence of Dielectric Environment on Excitons in Monolayer WSe<sub>2</sub>: Insight from High Magnetic Fields. *Nano Letters*, 16(11):7054–7060, nov 2016.
- [170] David L. Griscom. Defect structure of glasses. Some outstanding questions in regard to vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73(1-3):51–77, aug 1985.
- [171] D. Liu, S. J. Clark, and J. Robertson. Oxygen vacancy levels and electron transport in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 96(3):032905, jan 2010.
- [172] Kin Fai Mak, Keliang He, Changgu Lee, Gwan Hyoung Lee, James Hone, Tony F. Heinz, and Jie Shan. Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nature Materials*, 12(3):207–211, mar 2013.
- [173] Jason S. Ross, Sanfeng Wu, Hongyi Yu, Nirmal J. Ghimire, Aaron M. Jones, Grant Aivazian, Jiaqiang Yan, David G. Mandrus, Di Xiao, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nature Communications*, 4:1474, feb 2013.
- [174] Aaron M. Jones, Hongyi Yu, Nirmal J. Ghimire, Sanfeng Wu, Grant Aivazian, Jason S. Ross, Bo Zhao, Jiaqiang Yan, David G. Mandrus, Di Xiao, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology*, 8(9):634–638, sep 2013.
- [175] Gerd Plechinger, Philipp Nagler, Julia Kraus, Nicola Paradiso, Christoph Strunk, Christian Scholler, and Tobias Korn. Identification of excitons, trions and biexcitons



- in single-layer WS<sub>2</sub>. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 9(8):457–461, aug 2015.
- [176] David K. Zhang, Daniel W. Kidd, and Kálmán Varga. Excited Biexcitons in Transition Metal Dichalcogenides. *Nano Letters*, 15(10):7002–7005, oct 2015.
- [177] Jungwook Choi, Hanyu Zhang, and Jong Hyun Choi. Modulating optoelectronic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors by photoinduced charge transfer. *ACS Nano*, 10(1):1671–1680, jan 2016.
- [178] Andreas Pospischil, Marco M. Furchi, and Thomas Mueller. Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p-n diode. *Nature Nanotechnology*, 9(4):257–261, apr 2014.
- [179] Jason S. Ross, Philip Klement, Aaron M. Jones, Nirmal J. Ghimire, Jiaqiang Yan, D. G. Mandrus, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Kenji Kitamura, Wang Yao, David H. Cobden, and Xiaodong Xu. Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe<sub>2</sub> p-n junctions. *Nature Nanotechnology*, 9(4):268–272, apr 2014.
- [180] Hui Fang, Steven Chuang, Ting Chia Chang, Kuniharu Takei, Toshitake Takahashi, and Ali Javey. High-performance single layered WSe<sub>2</sub> p-FETs with chemically doped contacts. *Nano Letters*, 12(7):3788–3792, jul 2012.
- [181] A. A. Mitioğlu, P. Plochocka, J. N. Jadczak, W. Escoffier, G. L. J. A. Rikken, L. Kuliyuk, and D. K. Maude. Optical manipulation of the exciton charge state in single-layer tungsten disulfide. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88(24):245403, dec 2013.
- [182] Mahito Yamamoto, Shu Nakaharai, Keiji Ueno, and Kazuhito Tsukagoshi. Self-Limiting Oxides on WSe<sub>2</sub> as Controlled Surface Acceptors and Low-Resistance Hole Contacts. *Nano Letters*, 16(4):2720–2727, apr 2016.
- [183] Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi, and Kazunari Matsuda. Tunable photoluminescence of monolayer MoS<sub>2</sub> via chemical doping. *Nano Letters*, 13(12):5944–5948, dec 2013.

- [184] Jia Dan Lin, Cheng Han, Fei Wang, Rui Wang, Du Xiang, Shiqiao Qin, Xue Ao Zhang, Li Wang, Hua Zhang, Andrew Thye Shen Wee, and Wei Chen. Electron-doping-enhanced trion formation in monolayer molybdenum disulfide functionalized with cesium carbonate. *ACS Nano*, 8(5):5323–5329, may 2014.
- [185] Kevin Chen, Daisuke Kiriya, Mark Hettick, Mahmut Tosun, Tae-Jun Ha, Surabhi Rao Madhvapathy, Sujay Desai, Angada Sachid, and Ali Javey. Air stable n-doping of WSe<sub>2</sub> by silicon nitride thin films with tunable fixed charge density. *APL Materials*, 2(9):092504, sep 2014.
- [186] Yumeng You, Xiao Xiao Zhang, Timothy C. Berkelbach, Mark S. Hybertsen, David R. Reichman, and Tony F. Heinz. Observation of biexcitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature Physics*, 11(6):477–481, jun 2015.
- [187] Ilkka Kylänpää and Hannu Pekka Komsa. Binding energies of exciton complexes in transition metal dichalcogenide monolayers and effect of dielectric environment. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92(20):205418, nov 2015.
- [188] Matthew Z. Mayers, Timothy C. Berkelbach, Mark S. Hybertsen, and David R. Reichman. Binding energies and spatial structures of small carrier complexes in monolayer transition-metal dichalcogenides via diffusion Monte Carlo. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92(16):161404, oct 2015.
- [189] Aïda Hichri, Imen Ben Amara, Sabrine Ayari, and Sihem Jaziri. Exciton, trion and localized exciton in monolayer Tungsten Disulfide. *arXiv*, page 1609.05634, sep 2016.
- [190] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, M. Vidal, A. Balocchi, T. Amand, X. Marie, and B. Urbaszek. Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 90(7):075413, aug 2014.
- [191] Jiani Huang, Thang B. Hoang, and Maiken H. Mikkelsen. Probing the origin of excitonic states in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Scientific Reports*, 6(1):22414, apr 2016.

- [192] Ajit Srivastava, Meinrad Sidler, Adrien V. Allain, Dominik S. Lembke, Andras Kis, and A. Imamoglu. Optically active quantum dots in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology*, 10(6):491–496, jun 2015.
- [193] M. Koperski, K. Nogajewski, A. Arora, V. Cherkez, P. Mallet, J. Y. Veuillen, J. Marcus, P. Kossacki, and M. Potemski. Single photon emitters in exfoliated WSe<sub>2</sub> structures. *Nature Nanotechnology*, 10(6):503–506, jun 2015.
- [194] Yumeng You, Xiao Xiao Zhang, Timothy C. Berkelbach, Mark S. Hybertsen, David R. Reichman, and Tony F. Heinz. Observation of biexcitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature Physics*, 11(6):477–481, jun 2015.
- [195] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Physical Review B*, 45(16):8989–8994, apr 1992.
- [196] A. Chiari, M. Colocci, F. Fermi, Yuzhang Li, R. Querzoli, A. Vinattieri, and Weihua Zhuang. Temperature Dependence of the Photoluminescence in GaAs<sub>1-x</sub>GeGaAlAs Multiple Quantum Well Structure. *physica status solidi (b)*, 147(1):421–429, may 1988.
- [197] Javier Martín-Sánchez, Rinaldo Trotta, Giovanni Piredda, Christian Schimpf, Giovanna Trevisi, Luca Seravalli, Paola Frigeri, Sandra Stroj, Thomas Lettner, Marcus Reindl, Johannes S. Wildmann, Johannes Edlinger, and Armando Rastelli. Reversible Control of In-Plane Elastic Stress Tensor in Nanomembranes. *Advanced Optical Materials*, 4(5):682–687, may 2016.
- [198] Rinaldo Trotta, Javier Martín-Sánchez, Johannes S. Wildmann, Giovanni Piredda, Marcus Reindl, Christian Schimpf, Eugenio Zallo, Sandra Stroj, Johannes Edlinger, and Armando Rastelli. Wavelength-tunable sources of entangled photons interfaced with atomic vapours. *Nature Communications*, 7:10375, jan 2016.